THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

- Paris 6 -

Par M. François NIEF

Pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

Synthèse de phosphorines, phosphanaphtalènes et phosphindoles et leur utilisation comme coordinats en chimie des métaux de transition.

Soutenue le 16 octobre 1981

devant le jury composé de :

MM.	J. LEVISALLES	Professeur
	R. POILBLANC	"
	J.F. NORMANT	"
	J. NELSON	"
	F. MATHEY	Directeur de Recherche
	M. SIMALTY	"
	R. BURGADA	Maître de Recherche

LIBRARY
INDIANA
UNIV.

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

- Paris 6 -

Par M. François NIEF

Pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

Synthèse de phosphorines, phosphanaphtalènes et phosphindoles et leur utilisation comme coordinats en chimie des métaux de transition.

Soutenue le 16 octobre 1981

devant le jury composé de :

MM.	J. LEVISALLES	Professeur
	R. POILBLANC	"
	J.F. NORMANT	"
	J. NELSON	"
	F. MATHEY	Directeur de Recherche
	M. SIMALTY	"
	R. BURGADA	Maître de Recherche

Ce travail a été effectué au laboratoire commun CNRS-SNPE à Thiais, sous la Direction conjointe de MM. M. Simalty, Directeur de recherche au CNRS et F. Mathey, Directeur de recherche à la SNPE. Je les remercie de m'avoir prodigué confiance, encouragements et conseils scientifiques tout au long de mon travail. Je les remercie aussi d'être présents dans mon jury.

Je remercie MM. R. Burgada, J.F. Normant et R. Poilblanc, Rapporteurs, ainsi que MM. J. Levisalles et J. Nelson de me faire l'honneur de participer à mon jury.

Je remercie aussi tous mes collègues de laboratoire et plus particulièrement C. Charrier, qui s'est intéressé quotidiennement à mon travail.

Je remercie également MM. C. Merienne, D. Rousselle et Melle A. Brèque, pour certaines expériences de RMN, ainsi que M. J.F. Fischer, pour la détermination d'une structure par rayons X.

Je remercie enfin Melle M. Bec pour la réalisation matérielle de cette thèse.

CHAPITRE I

Digitized by the Internet Archive
in 2026

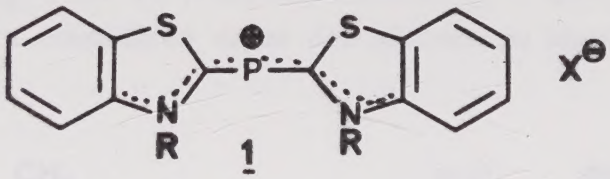
https://archive.org/details/IA41547318_0014

GENERALITES.

La richesse de la chimie du phosphore est due en partie à ce que cet élément peut, dans ses combinaisons moléculaires stables avec les autres éléments du tableau périodique, adopter les coordinences 1 à 6 et les valences 3 et 5.

L'étude des basses coordinences du phosphore (1 et 2) ne s'est développée que très récemment. En effet, on a longtemps cru que pour différentes raisons, celles-ci ne seraient pas stables. La synthèse la plus récente et la plus spectaculaire qui entre en contradiction avec cette opinion est celle de la tertiobutyl carbynyl phosphine $(CH_3)_3$ C-C ≡ P, le premier composé parfaitement stable à température ambiante et distillable, où l'atome de phosphore est monocoordiné et trivalent[1].

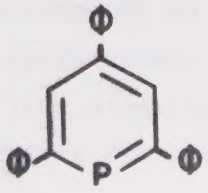
Les premiers dérivés du phosphore dicoordiné à liaison P-C ont été les phosphaméthines cyanines 1 qui ont été découvertes par Dimroth en 1964[2].



1

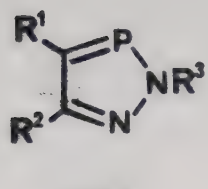
La structure cristallographique[3] d'un de ces dérivés montre que la molécule est plane et que la liaison P-C (1,75°A) présente un caractère de liaison multiple.

Peu après Märkl[4] a synthétisé le premier dérivé non chargé du P(II) à liaison P-C, la triphényl -2,4,6 phosphorine 2.

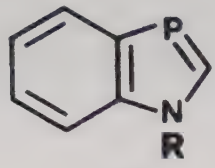


2

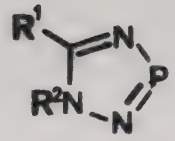
Enfin, plus récemment, ont été découverts d'autres types d'hétérocycles à liaison P=C ou P=N :



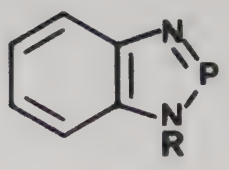
ref.5



ref.6

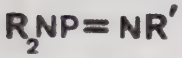


ref.7

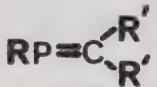


ref.8

ainsi que des dérivés acycliques à liaison P=C ou P=N "isolée".



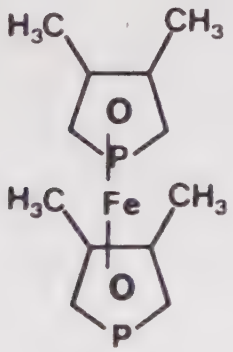
ref.9



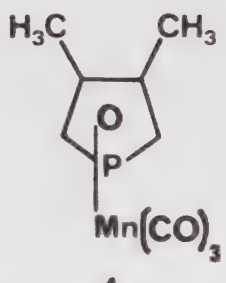
ref.10

La chimie de ces deux dernières classes de dérivés est actuellement en plein essor[11].

Il faut également mentionner ici les complexes de phospholyle tels le diphosphaferrocène 3[12] et le phosphacymantrène 4[13] qui peuvent également, d'une certaine façon, être considérés comme des dérivés du phosphore dicoordiné.



3



4

Parmi les différents composés du phosphore dicoordiné, les phosphorines apparaissent particulièrement intéressantes, parce qu'elles sont les analogues phosphorés des pyridines, par leur aromaticité potentielle et par leur utilisation possible comme coordinats en chimie des métaux de transition. Nous allons nous

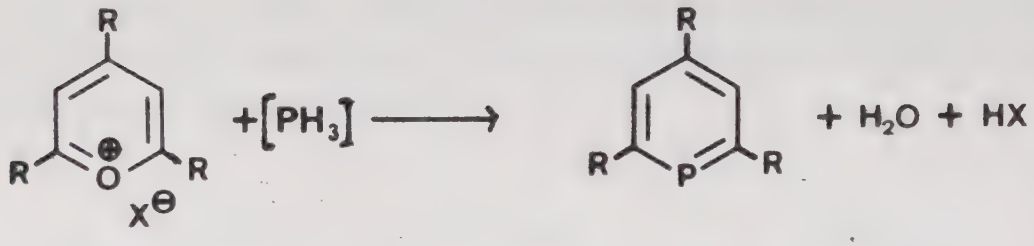
attacher maintenant à une étude plus détaillée de leur synthèse et de leurs propriétés chimiques et physico-chimiques.

I- PHOSPHORINES ET MOLECULES APPARENTEES

I-1- Synthèse

I-1-1- A partir de sels de pyrylium

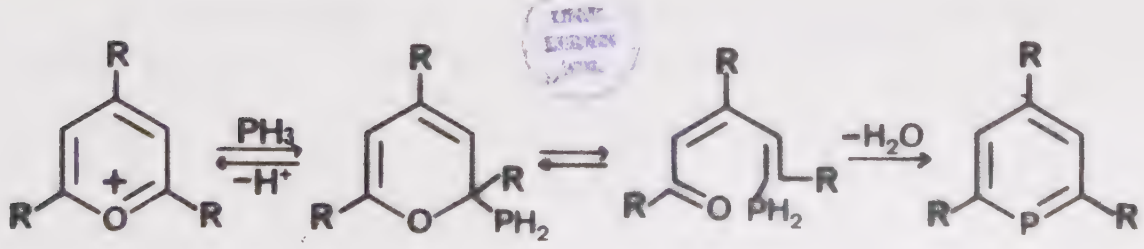
Les premières synthèses de phosphorines sont dues à Märkl. Elles consistent à faire réagir une molécule équivalente à la phosphine PH_3 sur un sel de pyrylium, par analogie avec l'action des amines ou de l'ammoniac conduisant aux pyridines :



les réactifs utilisés sont : $P(CH_2OH)_3$ (équivalent à $PH_3 + 3CH_2O$) en présence de pyridine[4], $P(SiMe_3)_3$[14].

Les groupements R introduits par cette méthode sont en général volumineux : R = aromatique ou R = tertiobutyle. La version la plus générale de ce schéma de synthèse consiste à utiliser comme réactif la phosphine elle même sous forme d'iodure de phosphonium[15]. Elle permet d'introduire des groupements R = alkyle sur le noyau de la phosphorine.

Le mécanisme admis pour cette réaction est le suivant :



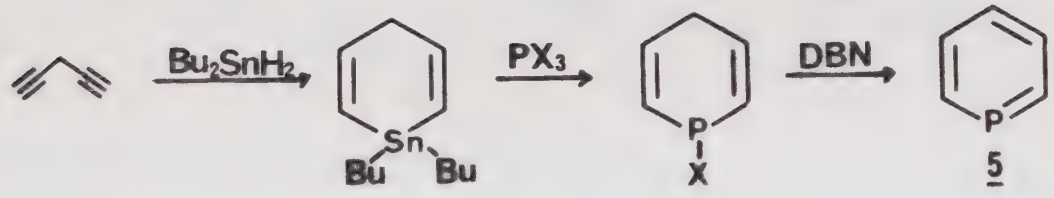
la première étape consiste en une ouverture de cycle par attaque nucléophile de la phosphine sur le carbone situé en position α de l'oxygène suivie d'une déprotonation et d'une fermeture de cycle avec deshydratation pour donner la phosphorine.

Cette méthode simple et donnant des rendements corrects, ne permet généralement pas cependant de synthétiser des phosphorines non trisubstituées en 2,4,6.

I-1-2- A partir d'un dihydrostannabenzène

Cette méthode, qui a été mise au point par Ashe et lui a permis d'obtenir la phosphorine non substituée 5, est également fondée sur le remplacement d'un hétéroatome par le phosphore dans un cycle préformé.

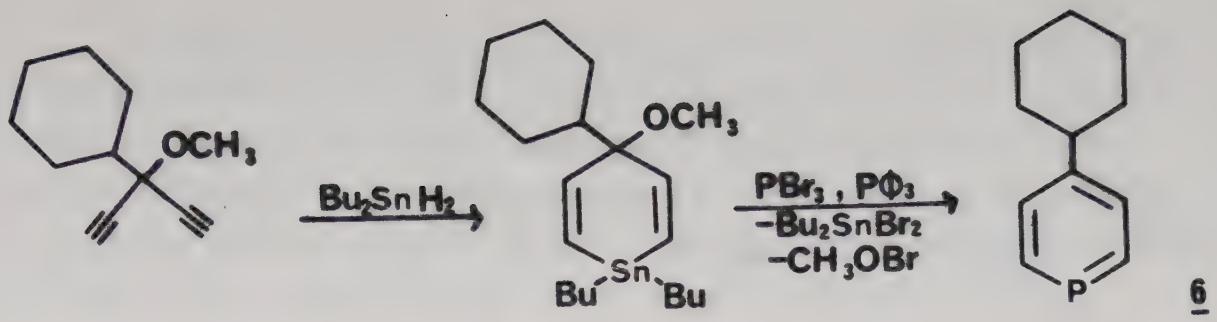
Elle consiste à faire réagir un halogénure de phosphore sur un dibutyl -1,1 dihydro-1,4 stannabenzène puis à effectuer une deshydrohalogénation sur la dihydrophosphorine intermédiaire[16].



5

Cette méthode permet également de préparer des phosphorines substituées en position 4[17], 2 et 6[18] et apparaît donc plus générale que les méthodes de Märkl. Elle présente l'inconvénient de devoir utiliser comme produits de départ des pentadiynes -1,4 instables[19] et, d'autre part, de donner des cycles à 5 chainons comme produits secondaires dans le cas des pentadiynes substitués[18].

Une modification de cette méthode qui pallie ces inconvénients a permis à Märkl de préparer la cyclohexyl -4 phosphorine 6[20].

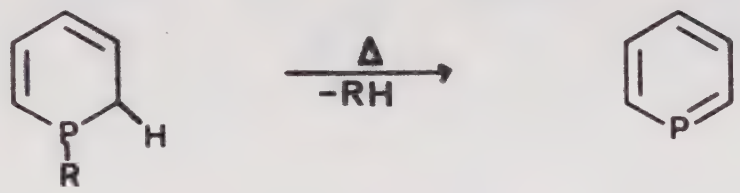


6

En effet, les éthers diacétyléniques sont stables et distillables. La triphénylphosphine sert ici à capter l'hypobromite de méthyle qui est éliminé lors de la dernière étape de la synthèse.

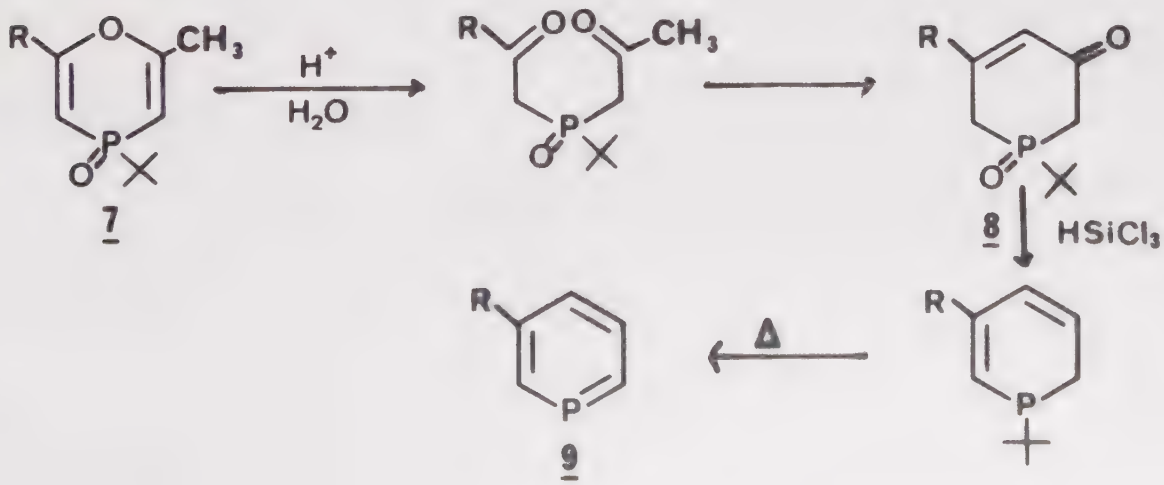
I-1-3- Méthodes thermolytiques

La caractéristique commune de ces méthodes consiste, dans leur dernière étape, à thermolyser une dihydrophosphorine portant un groupement labile sur le phosphore, généralement R = CH_2Ph ou R = $-C(CH_3)_3$.



I-1-3-1- Phosphorines substituées en position 3

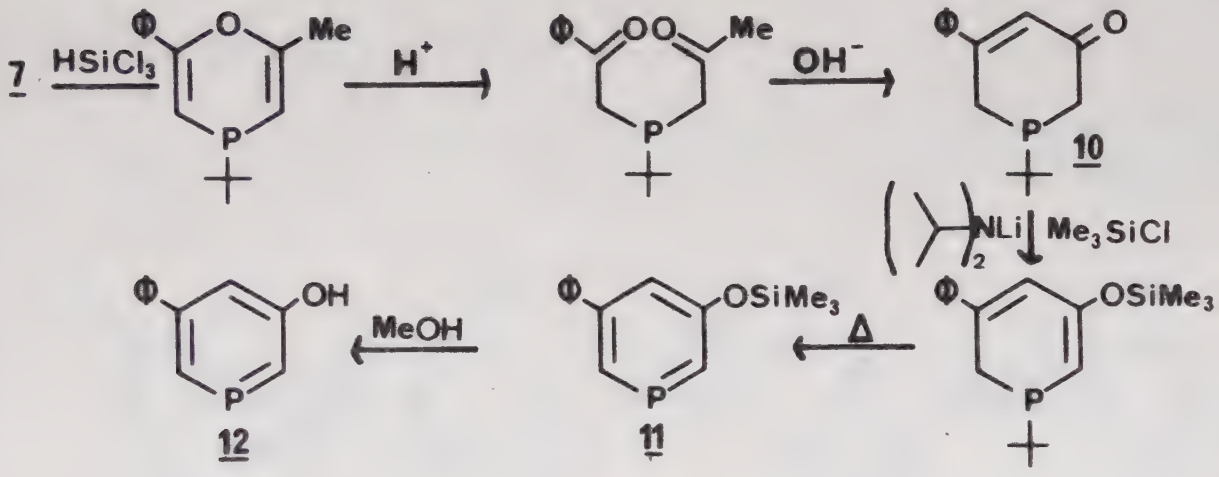
La voie d'accès à ces molécules, due à Märkl[21], procéde suivant le schéma ci-dessous :



7 8 9

L'oxyde de phosphine cyclique 8, obtenu à partir de 7, est soumis à l'action de $HSiCl_3$, ce qui a pour effet de réduire la fonction oxyde de phosphine et aussi la fonction carbonyle de cette molécule pour donner intermédiairement une dihydrophosphorine qui est thermolysée au cours de la distillation pour donner 9, où R = aromatique. Cette méthode est la première qui a pu donner une phosphorine substituée en position 3.

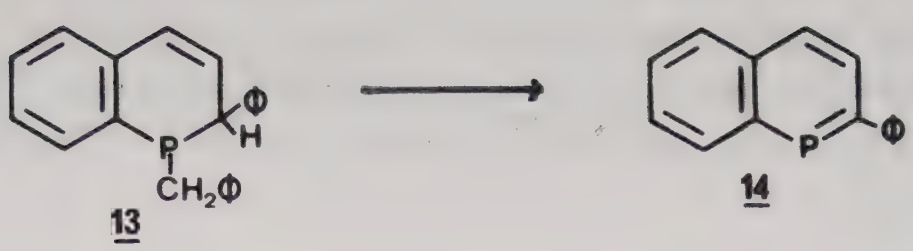
A partir du même produit de départ 7, Märkl[22] a également pu, selon un schéma analogue, obtenir un phospha-3 phénol 12 :



A partir de 7, on obtient, par réduction au trichlorosilane, une phosphine qui est transformée en 10. Par action du chlorure de triméthylsilyle la fonction cétone est transformée en éther d'énol silylé qui est thermolysé avec départ d'isobutane pour donner la phosphorine 11. Celle-ci est alors clivée par le méthanol pour donner le phényl-3 phospha-1 phénol-5 12 qui reste jusqu'à maintenant la seule phosphorine fonctionnelle jamais préparée.

I-1-3-2- Phényl-2 phospha-1 naphtalène

Nous donnons ici un exemple où le groupement partant est le benzyle : par chauffage à 250° C, le dihydrophosphanaphtalène 13 est thermolysé en phényl-2 phospha-1 naphtalène 14[23].

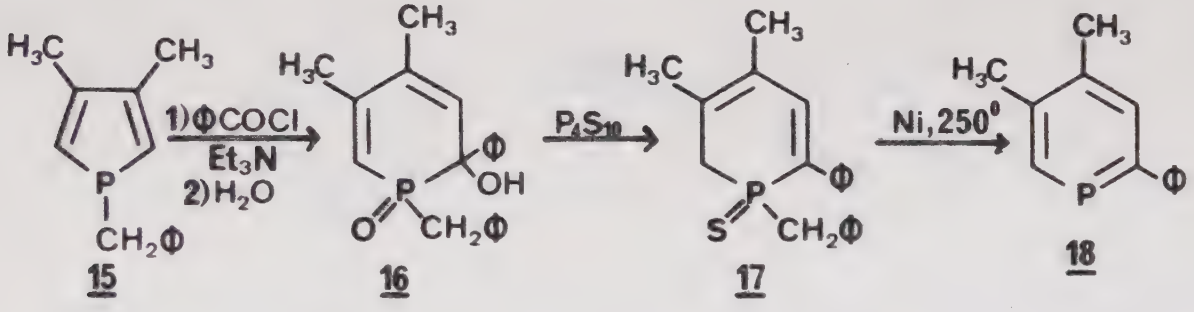


13 14

Il faut toutefois noter que la synthèse de 13 nécessite douze étapes.

I-1-3-3- Passage phosphole-phosphorine

Cette méthode a été mise au point au laboratoire par F. Mathey[24]. Elle permet, par une suite de réactions simples, de convertir un benzylphosphole en phosphorine :



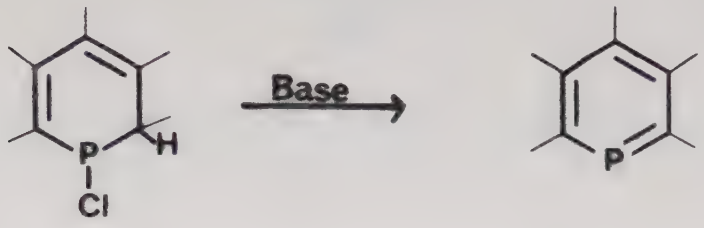
15 16 17 18

Le phosphole 15 est transformé en produit d'extension cyclique 16. L'action de P_4S_{10} sur ce dérivé transforme le P=O en P=S mais aussi, ce qui est remarquable, réduit la fonction alcool pour donner 17. La thermolyse de 17 en présence de nickel donne la phosphorine 18. Le rôle du nickel est ici de réduire 17 en dihydrophosphorine qui est pyrolysée in situ.

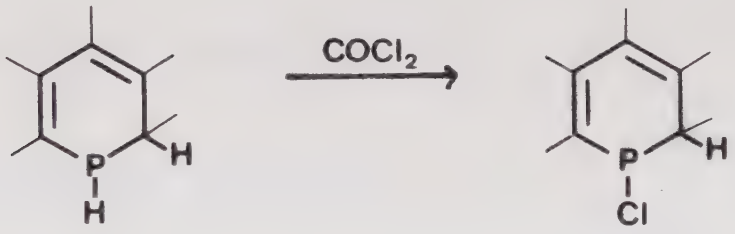
L'avantage de cette méthode est de ne nécessiter que trois étapes à partir du phosphole 15 qui est facile à préparer. Elle est cependant limitée aux phosphorines comportant en 2 un substituant aromatique : en effet, l'extension de cycle 12 ⟶ 13 n'a pas lieu quand on utilise des chlorures d'acides aliphatiques.

I-1-4- Elimination d'HCl à partir de chlorophosphines cycliques

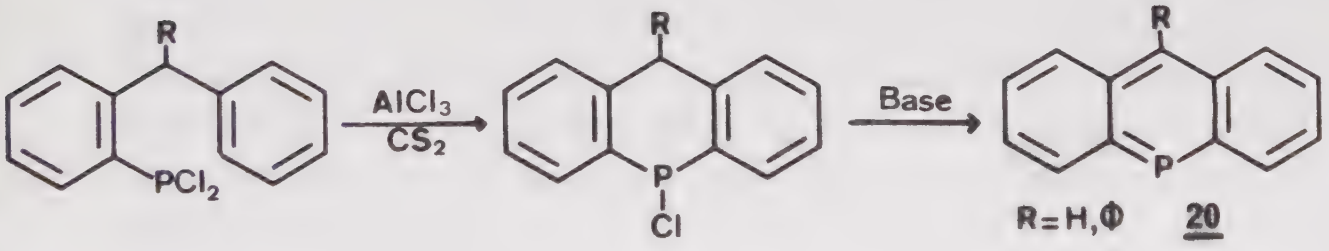
Cette méthode a surtout été utilisée en vue de la synthèse de phosphorines à noyaux aromatiques condensés, tels les phosphanaphtalènes, phosphaanthracènes et phosphaphénanthrènes. Son schéma est le suivant :



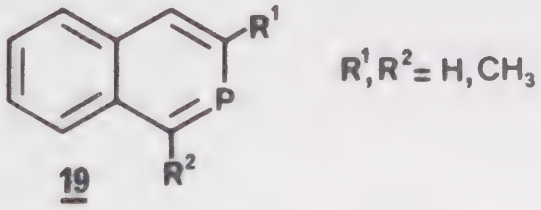
La chlorophosphine intermédiaire est obtenue soit par action du phosgène sur la phosphine secondaire qui en est le précurseur[25,26] :



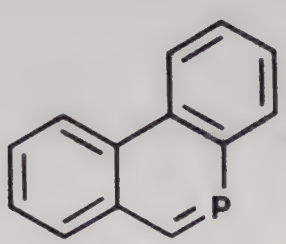
soit par cyclisation de type Friedel et Crafts d'une dichlorophosphine[27,28]



F. Bickelhaupt et son équipe ont ainsi pu préparer les isophosphinolines 19[26]



les phosphaanthracènes 20 et le phosphaphenanthrène 21[25]



21

la substitution accroît la stabilité de ces molécules : les composés 20 (R=H) et 21 ne sont pas stables thermiquement.

L'inconvénient de ces méthodes est qu'elles nécessitent des phosphines secondaires et des chlorophosphines qui semblent particulièrement instables et oxydables[26].

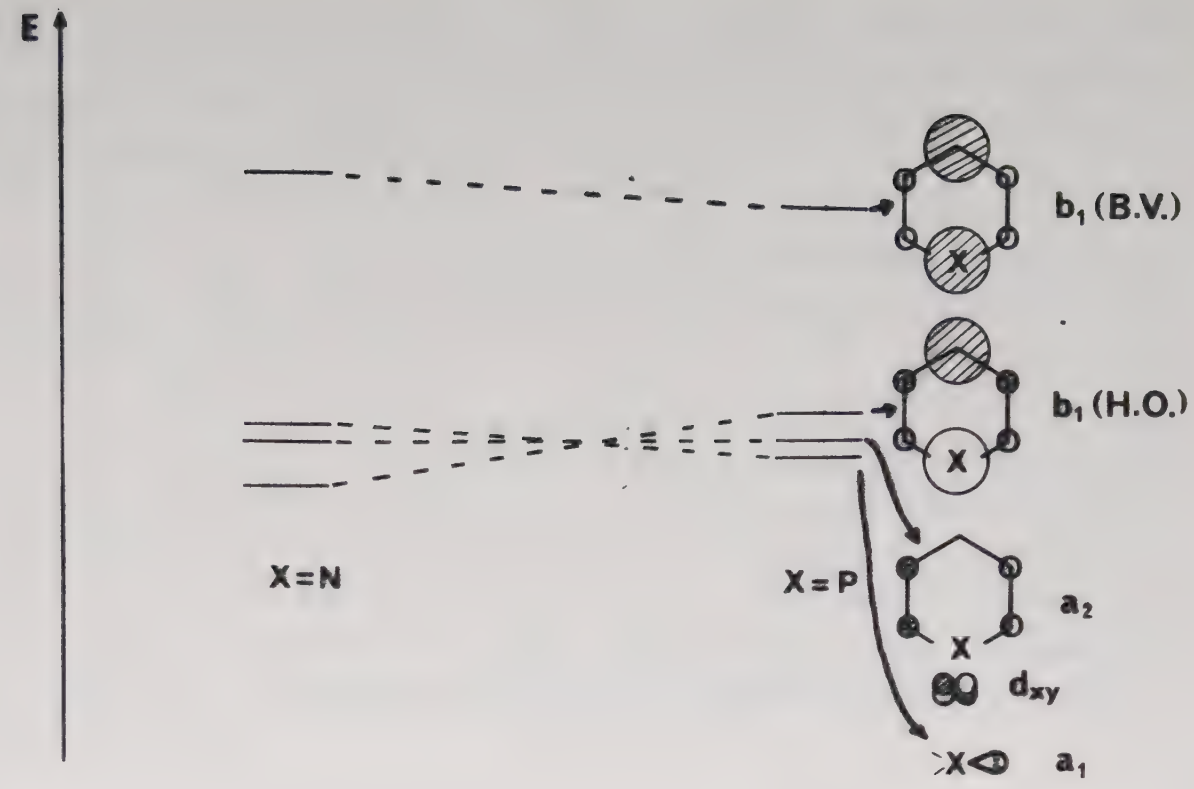
I-2- Structure et propriétés physicochimiques

I-2-1- Structures atomique et électronique

Les études structurales par rayons X[29,30] ou par microondes[31] montrent toutes que les phosphorines sont des molécules planes, entièrement conjuguées. La longueur des liaisons C-C du cycle est proche de la valeur des liaisons C-C dans les dérivés aromatiques (1,4A°), tandis que les liaisons C-P sont significativement plus courtes que la somme des rayons covalents du carbone et du phosphore, ce qui indique un caractère de liaison multiple (≈1,74A° contre 1,84A°). Ces études suggérent que les phosphorines sont des molécules aromatiques.

La structure électronique des phosphorines a été étudiée par spectroscopie photoélectronique[32,33].

De ces études, il ressort que l'ordre des énergies des orbitales moléculaires de la pyridine et de la phosphorine est différent :



L'énergie de l'orbitale π_1 (b_1) a augmenté et cette orbitale, est devenue la plus haute occupée en raison d'une interaction $^3p - ^2p\pi$ moins favorable pour le phosphore que l'interaction $^2p - ^2p\pi$ pour l'azote. L'orbitale π_2 (a_2) a son énergie abaissée par interaction liante avec l'orbitale d_{xy} vide du phosphore. L'orbitale du doublet n'occupe que le troisième niveau dans la phosphorine. Ceci a été clairement mis en évidence dans le spectre photoélectronique d'isophosphinolines du type 20 [33]. L'orbitale moléculaire la plus basse vacante serait, d'après des calculs théoriques [36], également une orbitale moléculaire de symétrie b_1 fortement localisée sur le phosphore.

I-2-2- Propriétés spectroscopiques

Les propriétés spectroscopiques les plus marquantes des phosphorines sont leurs paramètres de résonance magnétique nucléaire [37].

Dans la phosphorine parente, les protons α,β et γ résonnent respectivement à 8,61, 7,72 et 7,38 ppm, ce qui se situe clairement dans la région aromatique. Le fort déblindage du proton α serait dû à l'anisotropie magnétique

induite par la taille importante de l'atome de phosphore dans le cycle. La substitution sur le noyau n'influe que de façon modérée sur les déplacements chimiques : l'ordre d'apparition des protons sur le spectre est toujours, à champ croissant, Hα, Hβ et Hγ.

Les constantes de couplage $J_{P-H\alpha}$ sont particulièrement importantes : elles varient de 35 à 40 Hz. Les constantes $J_{P-H\beta}$ varient de 6 à 10 Hz, et les constantes $J_{P-H\gamma}$ de 1,5 à 3 Hz.

La RMN du carbone 13 montre en particulier que les constantes $^1J_{C-H}$ sont dans la phosphorine très voisines de ce qu'elles sont dans le benzène, ce qui indique que l'hybridation des carbones du cycle est très voisine de sp^2. Ceci est un argument supplémentaire en faveur de l'aromaticité des phosphorines. D'autres part, la constante de couplage $^1J_{C-P}$ (environ 50 Hz) est beaucoup plus importante dans les phosphorines que dans les phosphines tertiaires simples ($^1J_{C-P}$ = 15-20 Hz).

Enfin, la RMN du phosphore est très caractéristique : le signal des phosphorines se situe à champ très faible par rapport à H_3PO_4 : de 180 à 212 ppm. Cette position caractéristique à champ très faible semble d'ailleurs se retrouver pour des dérivés à liaisons P=C isolée[10].

I-2-3- Basicité

Les données expérimentales indiquent que les phosphorines sont très peu basiques : elles ne sont pas protonées par des acides forts[38,39] contrairement aux phosphines.

Ashe et Coll.[40] ont comparé affinité protonique de différentes amines et phosphines et de la phosphorine et énergie d'ionisation des électrons de coeur (orbitale 2p) dans ces mêmes composés. Il s'établit une corrélation linéair entre ces deux paramètres pour toutes les amines et toutes les phosphines étudiées, sauf pour la phosphorine. Ces auteurs en déduisent que la faible basicité de la phosphorine est due à l'impossibilité pour cette dernière de subir un réarrangement géométrique lors de la protonation contrairement aux phosphines.

La faible basicité des phosphorines a pourtant été mise en doute par Hopkins et Coll.[41]. Ces auteurs ont mesuré les constantes d'association de différentes phosphines et amines avec le para-trifluorométhylphénol. Cette constante étant, pour la cyclohexyl-4 phosphorine, intermédiaire entre celle de la tri p-méthoxyphényl phosphine et celle de la tri p-méthylphénylphosphine, i en a été extrapolé un ordre identique pour les basicités.

A la lumière des résultats de Ashe[40], cette extrapolation n'est cependant pas évidente : en effet, l'association des phosphines avec un phénol ne fait vraisemblablement pas intervenir de changement de géométrie au niveau de l'atome de phosphore aussi bien dans la cyclohexyl-4 phosphorine que dans les phosphines étudiées.

Il a même été calculé de façon théorique[42] et vérifié expérimentalement dans le cas des arsénines 22[43] que la protonation éventuelle

22

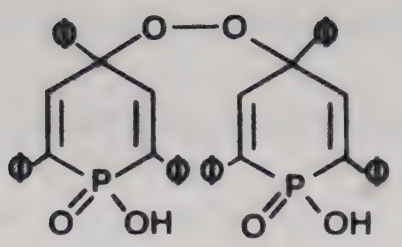
s'effectuait de façon préférentielle sur les carbones de cycle et non sur l'hétéroatome.

I-3- Propriétés chimiques

I-3-1- Oxydation

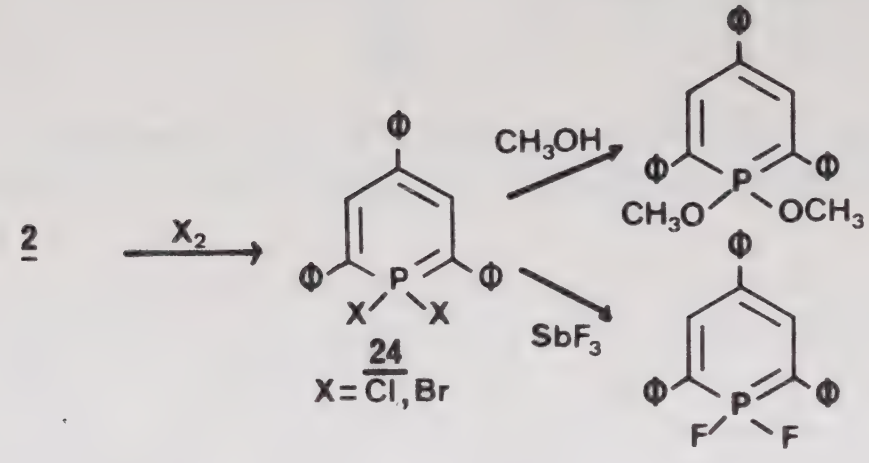
Si les phosphorines très substituées sont des solides cristalisés stables à l'air, les phosphorines peu substitués sont des liquides facilement oxydables.

Une solution de triphénylphosphorine dans le benzène saturé d'oxygène précipite lentement un produit de structure 23[44].



23

Les phosphorines peuvent également être oxydées par les halogènes[45] pour donner des phosphorines-ylures tetracoordinées que l'on appelle λ^5 phosphorines 24 :



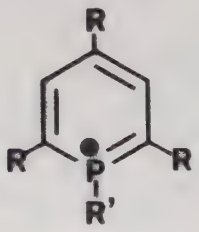
et également par l'eau oxygénée, les sels de diazonium....

I-3-2- Réaction avec les électrophiles et nucléophiles

Une différence fondamentale entre la chimie des phosphines tertiaires et celle des phosphorines, est l'impossibilité pour ces dernières de réagir par leur doublet libre avec des agents alkylants tels l'iodure ou le sulfate de méthyle. Tandis que les phosphines donnent facilement des sels quaternaires, les phosphorines ne réagissent pas, quel que soit leur schéma de substitution[46], Elles réagissent avec des électrophiles plus puissants ($CH_3COCl+AlCl_3$) en donnant des produits mal définis[48]. Cette faible réactivité nucléophile du doublet du phosphore dans les phosphorines peut être rapprochée du fait que ce doublet est délocalisé et n'occupe que le troisième niveau électronique et non

le premier niveau comme dans les phosphines tertiaires simples.

Au contraire, les phosphorines réagissent très facilement avec les nucléophiles tels que les alkyl- ou aryllithiens pour donner des anions de type 25 dont certains (les plus substitués) ont pu être isolés sous forme de sels de tétrabutylammonium[49];



25

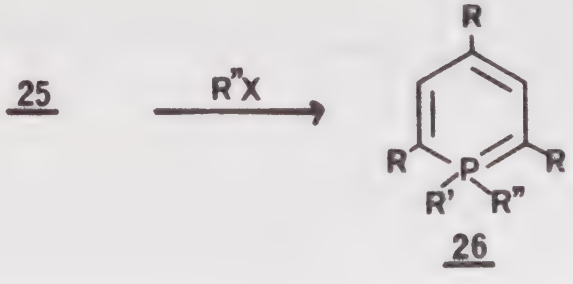
R=R'= Ar [49]

R=H , R'= Me [50]

Une étude par RMN de ces anions[50] montre que ce sont des molécules non aromatiques où la charge négative est délocalisée sur des carbones 2,4 et 6.

Il faut noter que l'alkylation a lieu sur l'atome de phosphore, alors que dans le cas des pyridines, celle-ci a lieu sur l'atome de carbone en α de l'azote. Cette réactivité peut être expliquée par le fait que l'orbitale moléculaire la plus basse vacante de symétrie b1 qui pourra interagir avec un nucléophile est fortement localisé sur l'atome de phosphore.

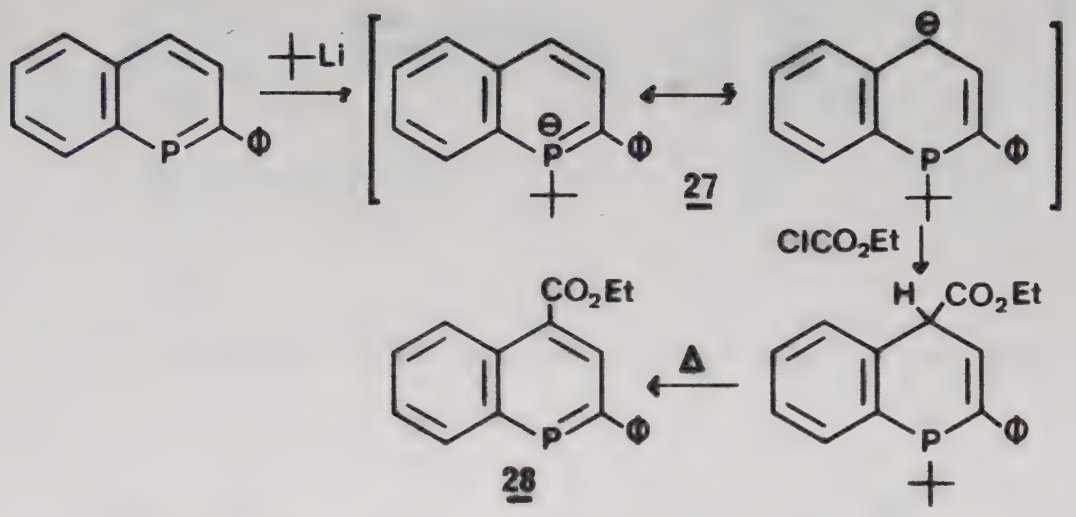
Les anions 25 peuvent être réversiblement protonés ; cette protonation a lieu sur le carbone en α du phosphore[49,50]. Les électrophiles carbonés (halogénures d'alkyle) réagissent pour donner des phosphorines λ^5 26.



25 → (R"X) → 26

dont la chimie a été approfondie par Dimroth[38].

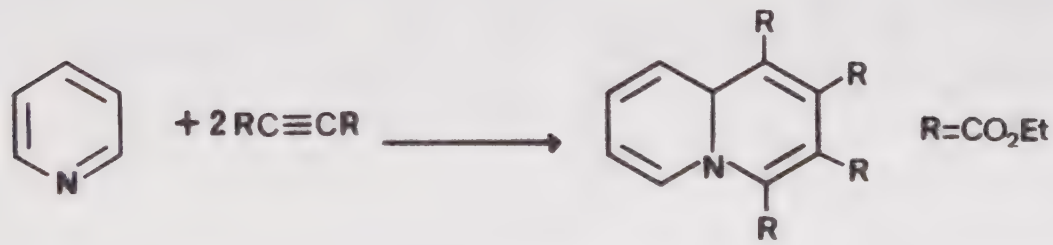
Cette réaction avec les nucléophiles a lieu également avec les phosphanaphtalènes, ce qui a permis à Märkl de préparer le seul phosphanaphtalène fonctionnel connu[51].



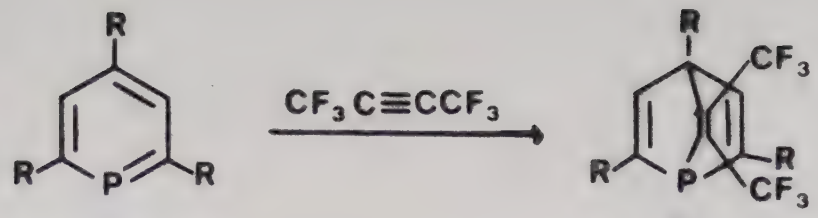
le chloracétate d'éthyle attaque l'anion mésomère 27 en position 4 et une thermolyse donne le phosphanaphtalène fonctionnel 28.

I-3-3- Réaction avec les diénophiles

Dans ce cas, on trouve également une différence marquée de réactivité des pyridines et des phosphorines vis-à-vis des diénophiles : les pyridines donnent lieu habituellement à une addition de type Michaël



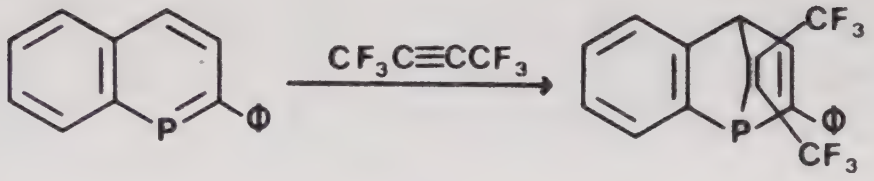
alors qu'avec les phosphorines, il se fait une addition 1-4 de type Diels-Alder pour donner les phosphabarrelenes 29.



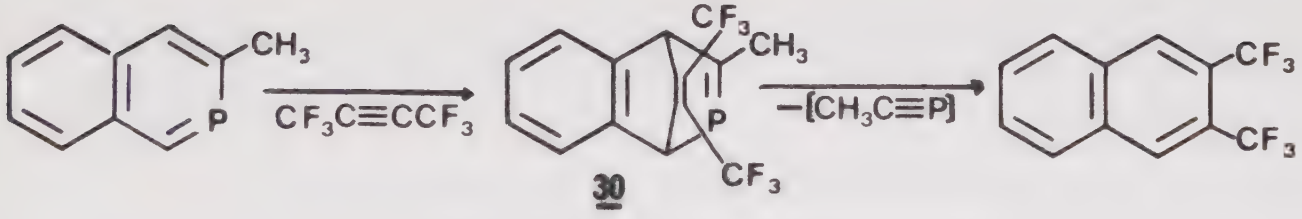
29

$R = \Phi, C(CH_3)_3$[53], H[54]

le phényl-2 phosphanaphtalène subit également une réaction analogue[55]

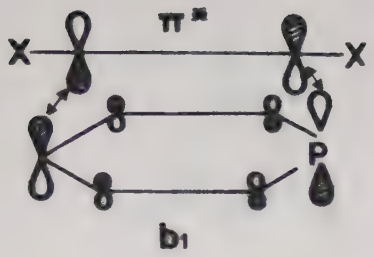


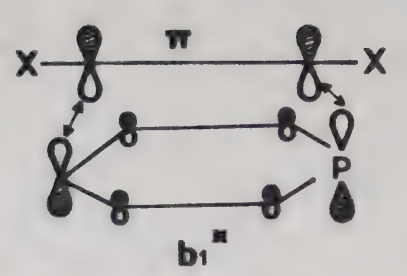
alors que le méthyl-3 isophosphanaphtalène donne une réaction légèrement différente : l'hexafluorobutyne ne s'additionne pas sur l'atome de phosphore mais sur deux atomes de carbone ; l'intermédiaire instable 30 se décompose ensuite en bis (trifluorométhyl) naphtalène et Me-C≡P qui se polymérise[56]



30

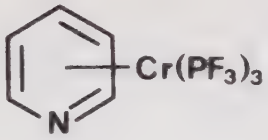
La différence de réactivité entre les pyridines et les phosphorines peut, dans ce cas également, avoir une explication orbitalaire. Nous avons vu que l'O.M. la plus haute occupée, dans le cas de la phosphorine, était une orbitale de type b1 fortement localisée sur l'héteroatome et sur le carbone en γ. Cette orbitale a la bonne symétrie pour interagir avec une orbitale π^* d'un philodiène dans un processus thermique concerté de type Diels-Alder. De même, l'orbitale b1 vacante peut interagir avec l'O.M. la plus haute occupée du philodiène.





I-3-4- Chimie de coordination

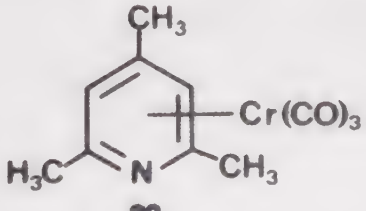
Il est connu depuis longtemps que la pyridine non substituée donne surtout des complexes σ[57]. Le seul complexe π de la pyridine non substituée 31 a pu être obtenu par action de chrome vaporisé en présence de trifluorophosphine sur la pyridine[58]



31

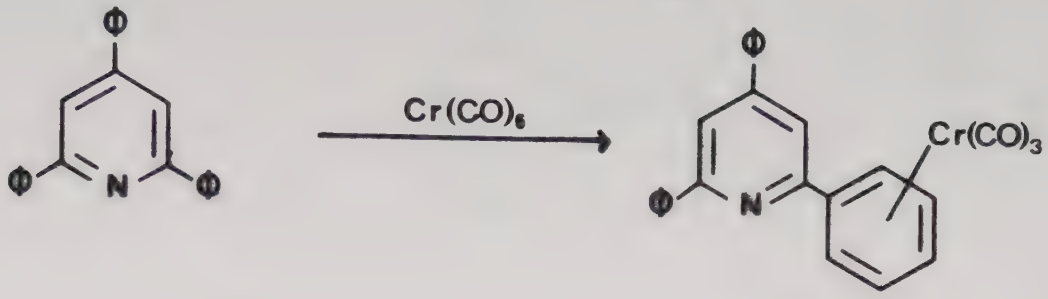
avec un très faible rendement et comme produit minoritaire, les produits majoritaires étant des complexes σ.

L'encombrement stérique et les facteurs électroniques jouent certainement un rôle : en enrichissant le noyau en électrons et en encombrant le site complexant σ, on peut arriver à obtenir plus facilement des complexes π : par exemple la 2,4,6 collidine donne un complexe π 32 par réaction avec le chrome hexacarbonyle à reflux dans le dioxane[59]

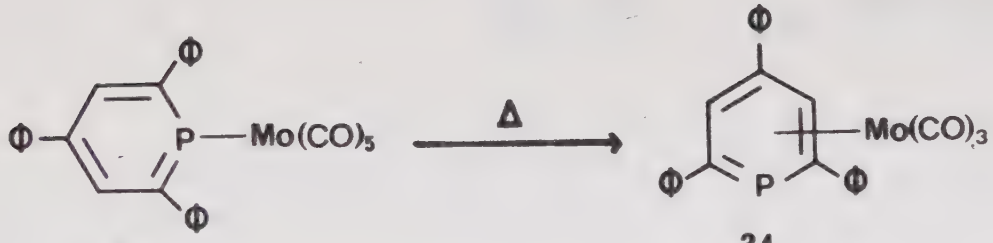


32

Par contre, la triphényl -2,4,6 pyridine ne donne ni complexe σ avec l'azote ni complexe π avec le noyau pyridine, mais uniquement des complexes π avec les substituants phényles[60]

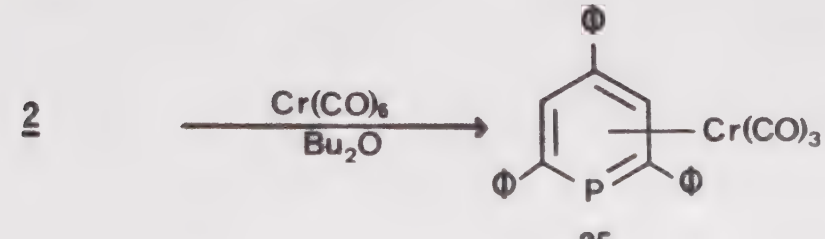


Les phosphorines donnent, elles aussi, des complexes σ avec des métaux variés : Pd, Rh, Nb, Ta, Cu[61], Mg, Ag, Au[62], Cr, Mo, W[63], mais également des complexes π : le complexe σ triphényl -2,4,6 phosphorine molybdène pentacarbonyle 33 peut être transformé par chauffage en complexe π 34[64]



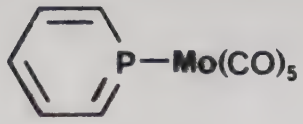
33 34

Un complexe π 35 est directement obtenu par chauffage de la triphényl -2,4,6 phosphorine avec le chrome carbonyle à reflux dans l'éther butylique[65]



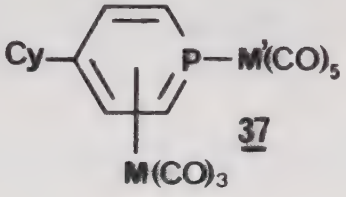
35

Avec des phosphorines moins substituées, cette réaction prend un cours différent : en effet, avec la phosphorine non substituée, seul un complexe σ 36 a pu être obtenu par Ashe et Colburn[66]



36

Cependant, Sears et Coll.[67] ont pu obtenir, avec la cyclohexyl -4 phosphorine, des complexes σ-π de type 37 :



37

M, M' = Cr, Mo

Malheureusement, ces auteurs n'ont donné que peu de données physicochimiques pour les complexes 37 qu'ils ont obtenus (pas de RMN en particulier).

Trois revues générales ont été consultées pour la rédaction de cette introduction : celle de Märkl[51], Ashe[39], et Dimroth[38].

I-4- Conclusion plan de travail

Nous avons vu qu'il existait un assez grand nombre de méthodes plus ou moins satisfaisantes de synthèse de phosphorines, et nous avons également évoqué la difficulté de synthèse de phosphorines à noyaux aromatiques condensés (produits intermédiaires instables, nombreuses étapes de synthèse), ce qui explique le nombre restreint d'études faites sur leur réactivité chimique. Ceci rend souhaitable une méthode de préparation simple de ce genre de molécules.

Nous avons vu également que les propriétés chimiques des phosphorines étaient très différentes aussi bien des phosphines simples que des pyridines,

tant en ce qui concerne leur basicité que leur réactivité avec les diénophiles et les électrophiles et nucléophiles. Ceci peut être rapproché de leur structure électronique différente de celle des pyridines. Par contre, dans leur réactivité chimique, elles semblent relativement peu sensibles au schéma de substitution, et les principales réactions avec les diénophiles, les alkyl et aryllithiens semblent se produire aussi bien avec des phosphorines simples telles que 5 , lourdement substituées telles que 2, on même que des phosphorines possédant un cycle benzo accolé, tel que le phosphanaphtalène 14. En ce qui concerne la chimie de coordination toutefois, le type de complexes obtenus semble dépendre beaucoup plus du schéma de substitution.

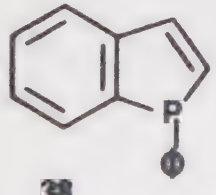
Il semble donc intéressant d'étudier les propriétés complexantes de la phényl -2 diméthyl -4,5 phosphorine 18, qui est "moyennement" substituée et dont la synthèse a été mise au point en laboratoire, et d'étudier parallèlement les propriétés complexantes d'une phosphorine à noyau aromatique condensé pour voir quel type de complexe on peut obtenir.

Le plan de cette thèse sera donc le suivant :

- Dans un premier chapitre, nous présenterons une méthode simple de synthèse de nouvelles phosphorines à noyaux aromatiques condensés : le phényl -6 phospha-5 phenanthrène et la phényl -1 isophosphinoline.

- Dans un deuxième chapitre, nous présenterons les résultats acquis en chimie de coordination par réaction de la triphényl-2,4,6 phosphorine, de la phényl -1 isophosphinoline et de la phényl -2 diméthyl -4,5 phosphorine avec des dérivés carbonylés du chrome et du manganèse.

- Dans un troisième chapitre, nous étudierons quelques réactions chimiques du phényl phosphindole 38 qui, nous allons le voir, est un précurseur de la nouvelle isophosphinoline préparée.



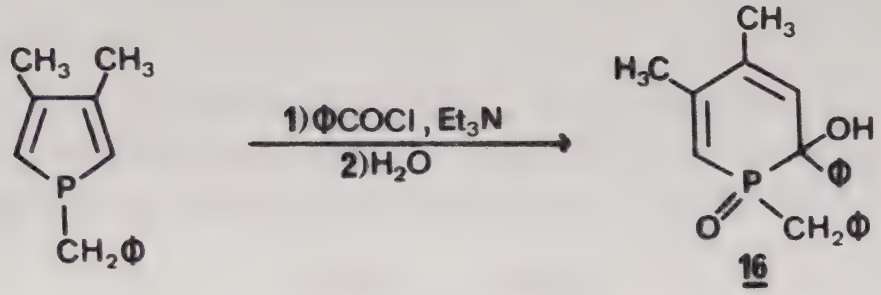
38

CHAPITRE II

II - SYNTHESE DE PHOSPHORINES A NOYAU CONDENSE

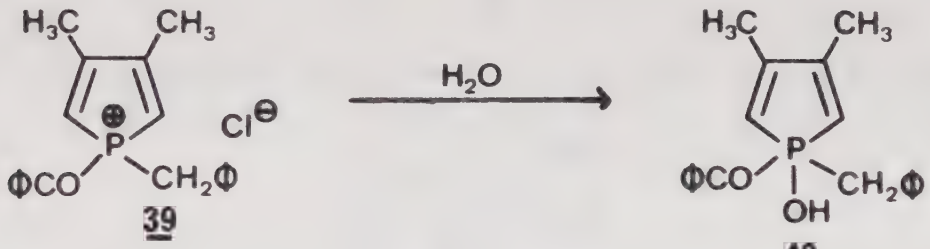
II-1- Méthode de Mathey-Mécanismes

Nous avons vu dans l'introduction que cette méthode permettait un passage simple phosphole-phosphorine. L'étape clé de cette réaction est l'extension cyclique dont le schéma est indiqué ci-dessous :



16

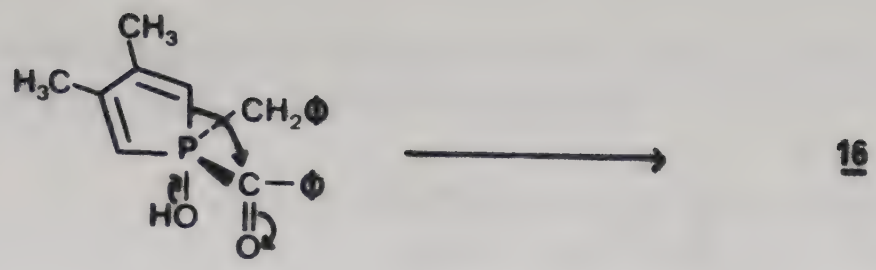
le mécanisme postulé de cette réaction est le suivant : le chlorure de benzoyle réagit sur le phosphole pour conduire à un sel d'acylphospholium 39 qui par action de l'eau donne un hydroxyphosphorane 40.



39 40

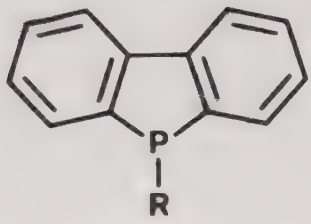
cet intermédiaire 40 n'est pas stable et peut évoluer de différentes façons, suivant la configuration qu'il adopte .

Il est connu[68] que, dans un phosphorane, le groupement benzoyle est plus "apicophile" qu'un groupement aliphatique, c'est-à-dire qu'il marque une préférence pour la position apicale. Un autre facteur entre en ligne de compte cependant, la tension cyclique qui existe dans le phosphole et l'angle intracyclique CPC d'environ 90°[69] qui force ce cycle à adopter la configuration apicale-équatoriale. L'hydroxyle plus apicophile que le benzoyle adopte alors la configuration apicale et l'intermédiaire 40 se présente sous la forme ci-dessous :



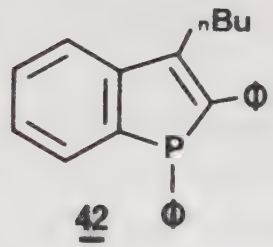
16

l'évolution de cet intermédiaire donne, après ouverture axiale et attaque du carbonyle, le produit d'extension cyclique 16. Cette réaction a lieu également très bien avec les dibenzophospholes 41 (sauf R = t-butyl)[70]



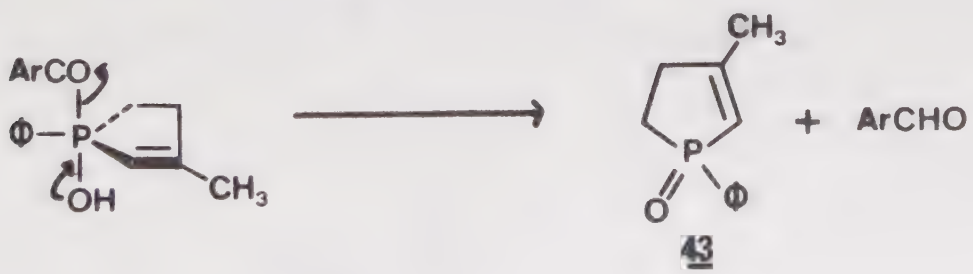
41

mais donne apparemment de faibles rendements dans le cas du phosphindole 42[71]



42

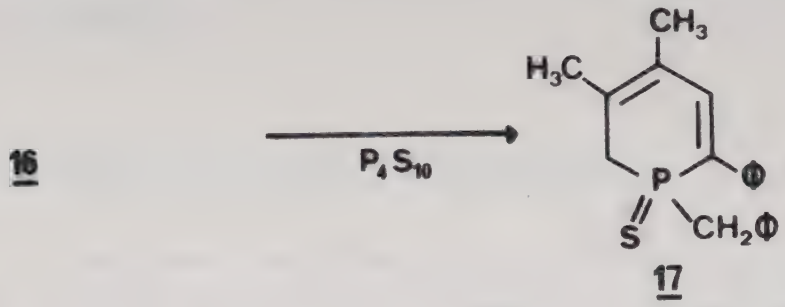
Dans le cas où la tension cyclique est moins forte (cas des phospholènes) le groupement benzoyle serait effectivement en position apicale dans l'hydroxyphosphorane intermédiaire



43

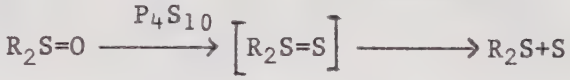
et sa décomposition ne donne pas lieu à extension cyclique : un oxyde de phospholène 43 et un aldéhyde sont obtenus[72])

L'étape suivante du passage phosphole-phosphorine consiste à faire réagir le pentasulfure de phosphore P_4S_{10} sur 16, ce qui transforme le P=O en P=S mais également réduit la fonction alcool de 16 pour donner 17

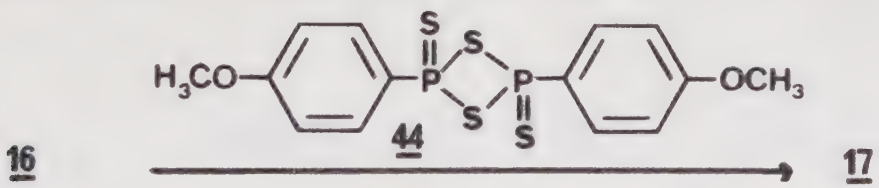


17

le mécanisme de cette réduction de la fonction alcool est inconnu. Il faut remarquer toutefois que l'action désoxygénante de P_4S_{10} a déjà été notée : les sulfoxydes sont réduits en sulfures, mais, dans ce cas, on passe probablement par l'intermédiaire d'un thiosulfoxyde[73])



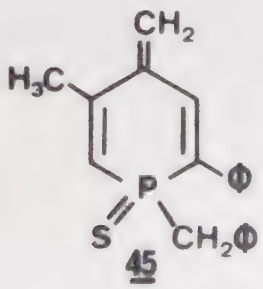
Certains auteurs ayant remarqué que P_4S_{10} pouvant être remplacé dans certains cas par le di(p-anisyl)-1,3 dithia-2,4 disphosphetane disulfure-1,3 44[74]), nous avons fait réagir ce dernier réactif sur l'hydroxydihyrophosphorine 16 ; nous avons obtenu 17 avec un meilleur rendement qu'avec P_4S_{10} :



44

16 → 17

en effet, dans ce cas, nous évitons une déshydratation parasite conduisant à 45[24])

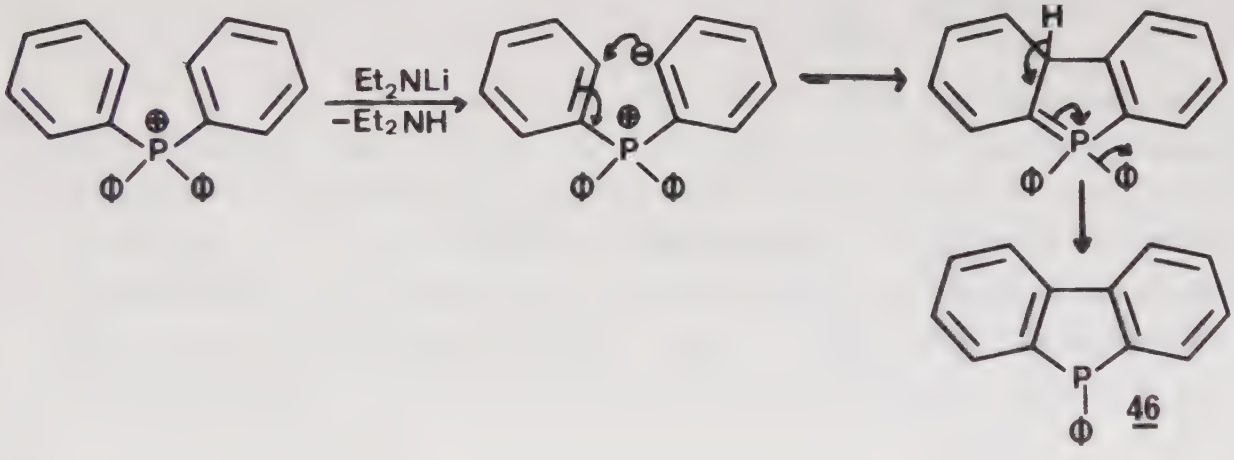


45

Nous nous sommes donc posés la question de savoir si cette méthode de synthèse des phosphorines était applicable aux benzo et dibenzophospholes pour donner respectivement des phosphanaphtalènes et phosphaphénanthrènes, molécules qui sont, nous l'avons vu au cours de l'introduction, d'un accés difficile. Nous savions déjà que l'extension de cycle se produisait normalement dans le cas des dibenzophospholes, moins bien dans le cas des benzophospholes ou phosphindoles. L'étape suivante de sulfuration-réduction, dont le mécanisme est inconnu, restait toutefois problématique.

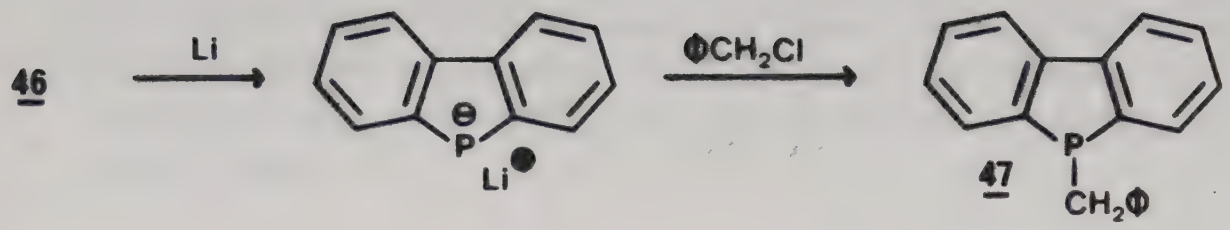
II-2- Extension cyclique sur le benzyl -5 dibenzophosphole

Nous avons tout d'abord choisi d'étudier cette extension cyclique sur les dibenzophospholes. En effet, le phényl -5 dibenzophosphole 46 se synthétise facilement par action du diéthylamidure de lithium sur le bromure de tétraphényl-phosphonium[75]



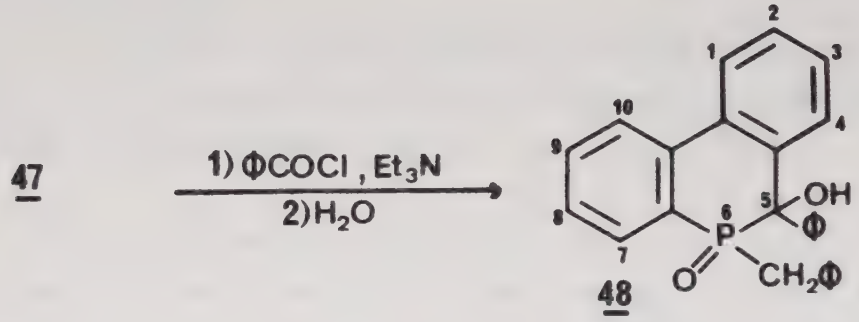
Le rendement a pu être porté de 60 % (litt.) à 71 % en produit recristallisé.

La préparation du benzyl -5 dibenzophosphole 47 a également été décrite[76]. Par action du lithium, la liaison P-Ph de 46 se coupe et l'anion résultant réagit avec le chlorure de benzyle :

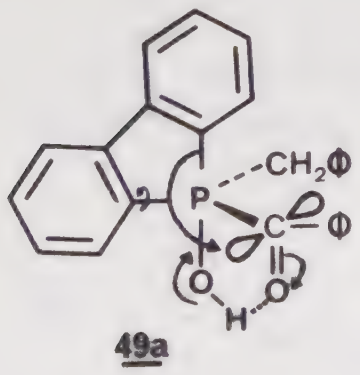


nous avons obtenu 47 avec un rendement de 90 % (litt : 62 %)

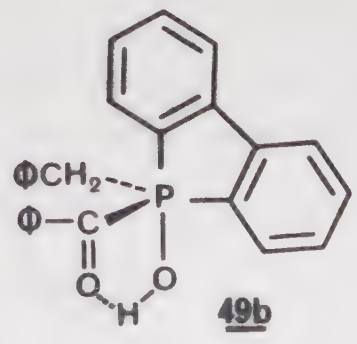
Nous avons alors soumis 47 aux conditions usuelles d'extension de cycle[70]. Par action sur 47 du chlorure de benzoyle en présence de triéthylamine suivie d'hydrolyse, on obtient le produit d'extension de cycle 48 :



Il faut noter qu'il n'y a pas de départ du groupement benzyle lors de l'hydrolyse comme c'est le cas avec d'autres sels de benzyl dibenzophospholium[76]. Les différentes données structurales établissent clairement la structure de 48. On constate, en outre, qu'un seul diastéréoisomère est obtenu : en effet, un chromatogramme sur plaque montre une seule tache, la RMN du phosphore montre un seul pic, et les spectres de RMN du proton du produit brut et du produit recristallisé ne montrent pas de différence notable. Nous proposons l'explication suivante :



49a



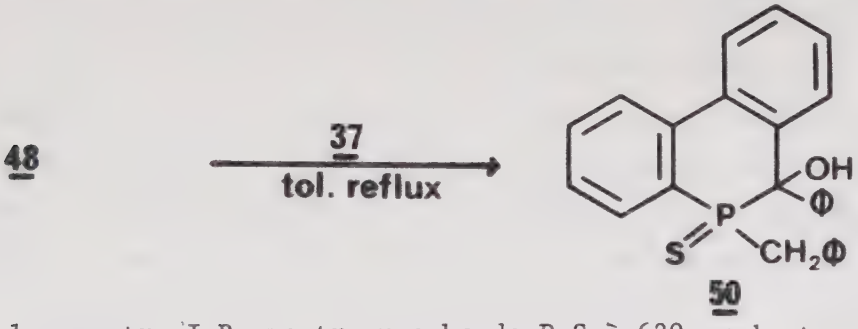
49b

lors de la décomposition de l'intermédiaire 49a, la liaison P-C apicale du cycle dibenzophosphole est rompue et l'anion intermédiaire résultant va pivoter (vers l'avant sur la figure 49a) autour de la liaison P-C équatoriale pour aller attaquer le lobe de l'orbitale du carbonyle qui pointe vers l'avant.

Si on suppose maintenant que le groupement $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Ph$ a une orientation préférentielle, ce qui peut s'expliquer par une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'oxygène du carbonyle et l'hydrogène du groupement hydroxyle, l'attaque devient stéréosélective sur une seule face du carbonyle. Bien entendu, deux énantiomères sont obtenus, l'autre provenant de l'hydroxyphosphorane énantiomère 49b.

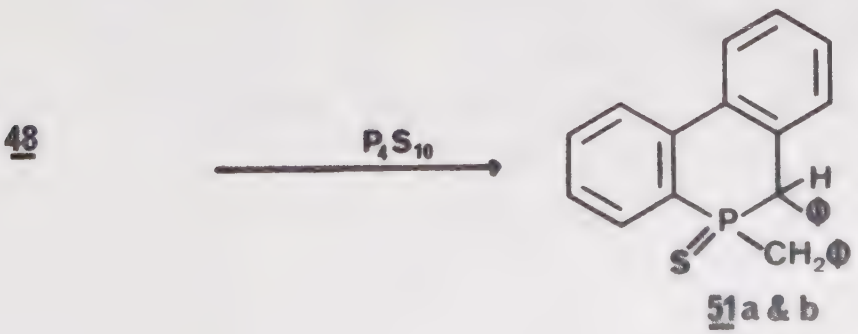
Le rendement de cette extension de cycle est de 95 %, ce qui est comparable aux rendements obtenus dans la littérature avec d'autres substituants sur l'atome de phosphore (60-100 %)[76].

Nous avons ensuite soumis 48 à l'action du réactif dérivé de P_4S_{10} 44 et nous avons obtenu le sulfure de phosphine 50 avec un bon rendement.



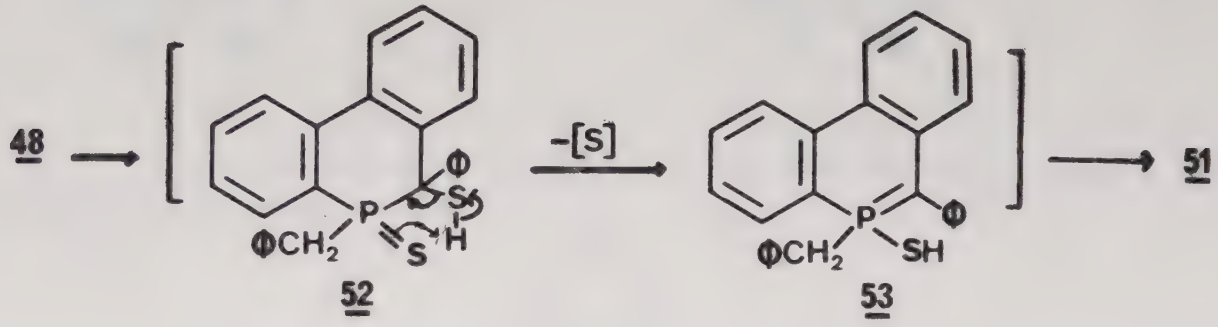
50

le spectre I.R. montre une bande P=S à 620 cm-1 et une bande OH à 3550 cm^{-1}, et le spectre de masse montre le pic moléculaire. Comme pour 48, un seul diastéréoisomère est obtenu. Mais, contrairement au cas des phospholes simples, la fonction alcool n'a pas été réduite. Nous avons donc soumis 48 à l'action de P_4S_{10} et, cette fois, la fonction alcool a également été réduite.

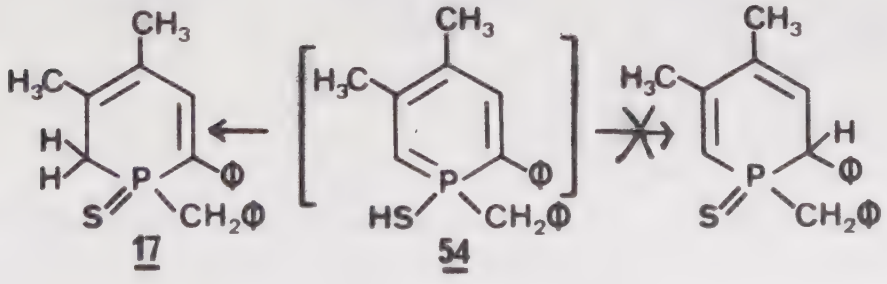


51a & b

On obtient après chromatographie sur colonne au chlorure de méthylène un mélange de diastéréoisomères 51a et 51b dans un rapport approximatif 1/2. La RMN du proton du mélange réactionnel brut montre que le proton H_6 ne résonne pas au même endroit dans 51a et 51b ; on voit également deux taches dans un chromatogramme sur plaque. Les deux diastéréoisomères peuvent être isolés par chromatographie sur colonne dans un mélange hexane-éther 1/1. Leurs autres caractéristiques physiques sont voisines : en particulier leur signal de RMN du phosphore se situe pratiquement au même endroit. Ces observations nous suggèrent le mécanisme suivant :

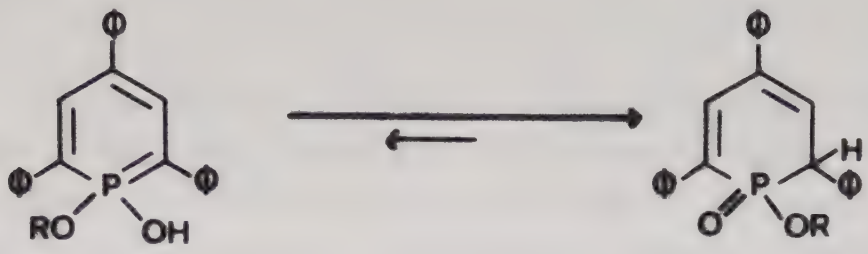


Le pentasulfure de phosphore est un réactif connu pour transformer des dérivés oxygénés en dérivés soufrés : il transforme en effet le P=O en P=S. Si l'on suppose maintenant que l'étape suivante de la réaction est une transformation de l'hydroxyle en position 6 en groupement SH, on peut expliquer la formation de 51 : un transfert de proton sur le groupement P=S de 52 avec départ de soufre conduirait à une phosphorine λ^5 intermédiaire 53, tautomère de 51. Le passage par cet intermédiaire expliquerait l'absence de stéréospécificité de la réaction et également la raison pour laquelle il se produit une isomérisation dans le cas des phospholes simples :

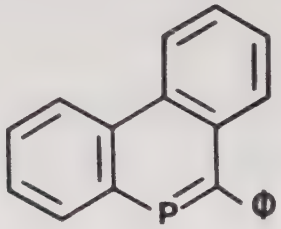


La phosphorine λ^5 54 évoluerait alors vers le produit thermodynamiquement le plus stable 17 où le système diénique est conjugué avec le substituant phényle en position 2.

Il faut noter qu'une tautomérie analogue a déjà été observée[77] (schéma ci-dessous)



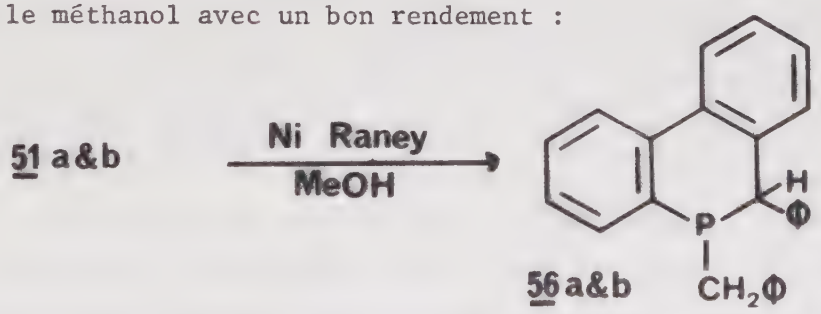
Les sulfures 51a et 51b sont les précurseurs immédiats du phosphaphénanthrène 55 :



55

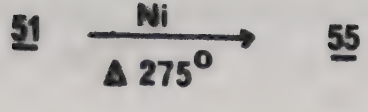
(- NiS , - ΦCH$_3$)

cependant, des essais préliminaires de désulfuration/pyrolyse sur nickel n'ayant pas donné de bons résultats, nous avons décidé d'effectuer cette réaction de façon séquentielle : Nous avons donc tout d'abord réduit les sulfures 51a et 51b en phosphines correspondantes 56a et 56b par réaction avec du nickel de Raney à reflux dans le méthanol avec un bon rendement :



56 a&b

Dans les conditions douces de la réaction, ces réductions sont stéréosélectives. Enfin, nous avons repris les essais de désulfuration/pyrolyse de 51a et 51b sur nickel. Ainsi un chauffage en ampoule scellée à 275° C de 51a, 51b ou de leur mélange en présence de nickel en poudre donne, après sublimation du résidu et cristallisation du sublimat dans le méthanol, des cristaux jaune pâle, fondant à 85° C, stables à l'air, dont les données physicochimiques correspondent à la structure 55



Le spectre de RMN du phosphore montre en particulier un pic à 186 ppm, ce qui, nous l'avons vu, se situe dans la région caractéristique des phosphorines. Le spectre de RMN du proton montre un massif vers 7,35 ppm, correspondant à 12 protons et un doublet mal résolu correspondant à un proton vers 8,73 ppm, qui pourrait être attribué au proton H_4. Le déblindage observé serait dû à l'effet d'anisotropie de la paire libre du phosphore. Enfin, le spectre de masse et l'analyse centésimale du carbone et de l'hydrogène correspondent à la structure proposée.

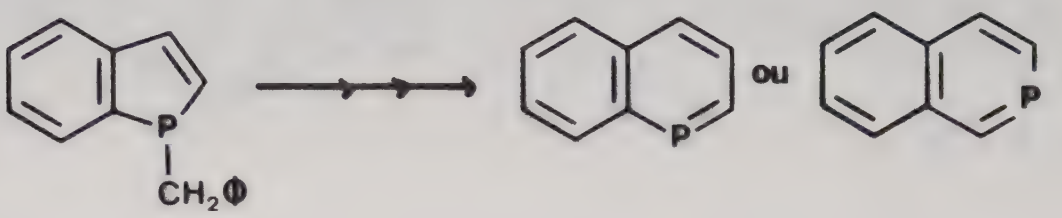
Nous avons également constaté que la pyrolyse des phosphines 56a ou 56b à la même température (275° C) conduisait également à 55 avec des rendements comparables.

Il faut noter que Dimroth[78] citant des résultats non publiés donne pour 55 un point de fusion de 124 - 131° et indique que ses cristaux sont sensibles à l'air. Nous n'avons pas remarqué que 55 était particulièrement sensible à l'air à l'état cristallin ; son spectre de RMN du proton se dégrade très lentement en solution dans le chloroforme non préalablement dégazé. Nous pensons que les données physicochimiques que nous avons obtenues établissent la structure 55 sans ambiguité.

Nous avons donc généralisé la transformation phosphole-phosphorine découverte par Mathey à la transformation dibenzophosphole-phosphaphenanthrène. Cette méthode est avantageuse, car elle est simple et permet à tout moment de travailler avec des produits stables à l'air ; le produit de départ, le dibenzophosphole 47, est d'autre part très accessible.

II-3- Extension cyclique sur les phosphindoles

L'étape suivante est d'essayer la transformation, toujours suivant le même schéma, d'un benzyl phosphindole 57 en phosphanaphtalène.

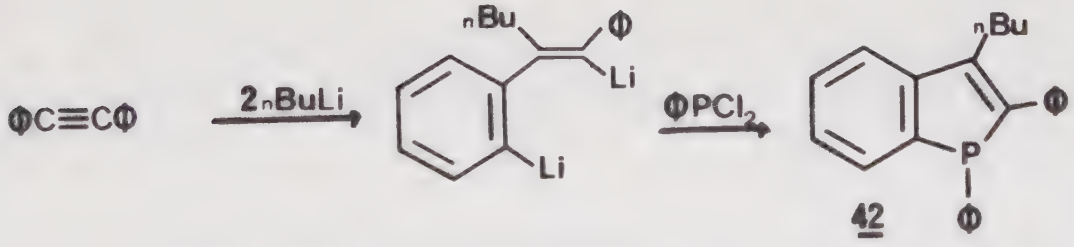


Mais pour cela, il est nécessaire de synthétiser 57 de façon satisfaisante.

II-3-1- Synthèses de phosphindoles

Plusieurs synthèses de ce genre de molécules ont déjà été publiées dans la littérature[79].

La plus simple a été découverte par Rausch et Kleeman[80]. Elle consiste à faire une addition-métallation du butyllithium sur le tolane, puis à faire réagir la phényl dichlorophosphine sur le dilithien intermédiaire :

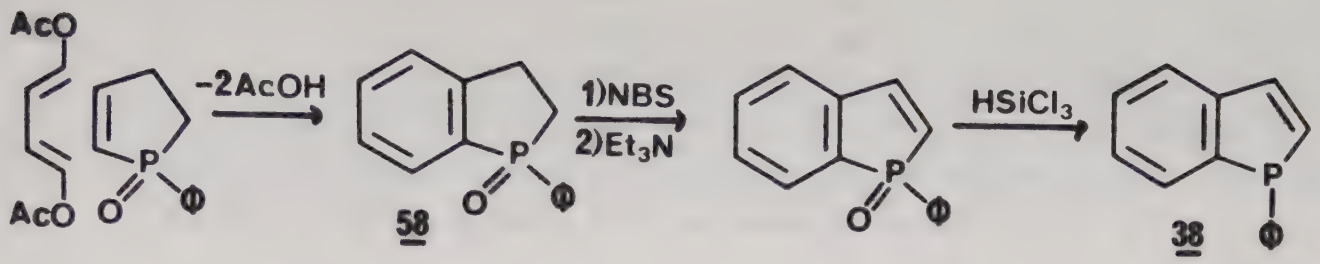


42

cette méthode présente l'inconvénient de donner un phosphindole 42 lourdement substitué.

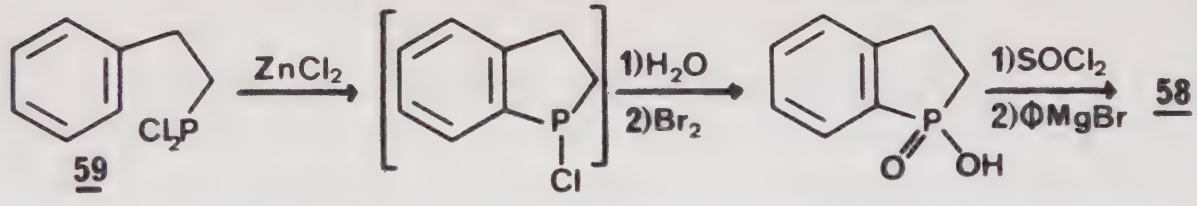
Chan[81] a par la suite découvert la première synthèse du phényl phosphindole 38. Cette méthode utilise une réaction de Diels Alder entre

le diacétoxy -1,4 butadiène et l'oxyde de phényl -1 phospholène -2. L'oxyde de phosphindoline 58 obtenu est alors transformé en oxyde de phosphindole qui est alors réduit par un silane pour donner 38 :



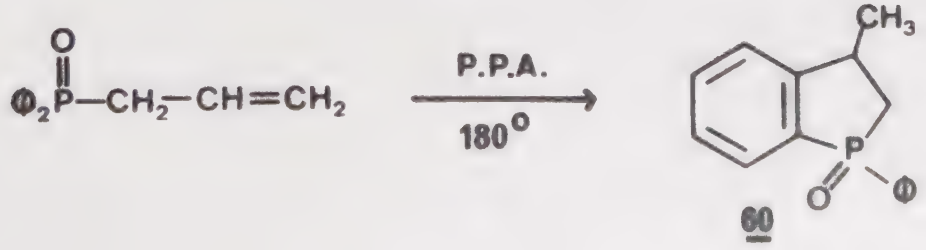
la réaction de Diels Alder avec un diène désactivé est longue (15 jours); de plus, le phospholène -2 n'est pas si facile d'accés.

Une autre voie d'accés au dérivé 58 a plus récemment été utilisée par un groupe australien[82]. Elle utilise la cyclisation de la dichlorophosphine 59 dans des conditions de Friedel et Crafts, suivie d'une hydrolyse oxydante et de la condensation du le chlorure de l'acide phosphinique intermédiaire ainsi obtenu avec le bromure de phénylmagnésium.



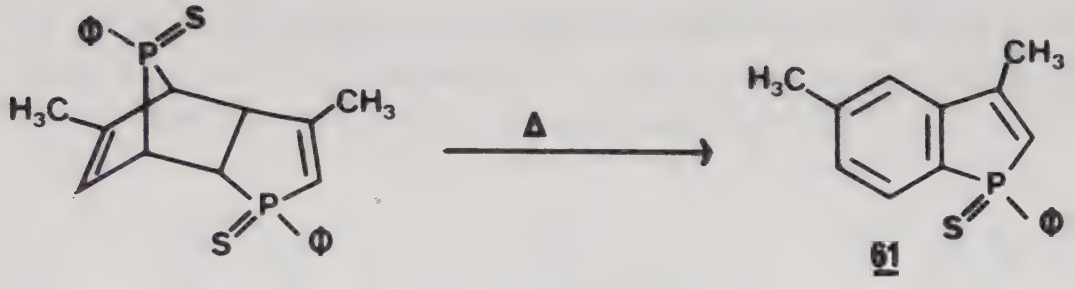
Cette méthode est moins directe que celle de Chan, mais elle semble plus simple à mettre en oeuvre par suite de l'accessibilité des matières premières.

Une autre voie de synthèse découverte par Berlin[83] fait également appel à une cyclisation : l'oxyde de diphényl allyl phosphine est transformé en 60 par action de l'acide polyphosphorique :



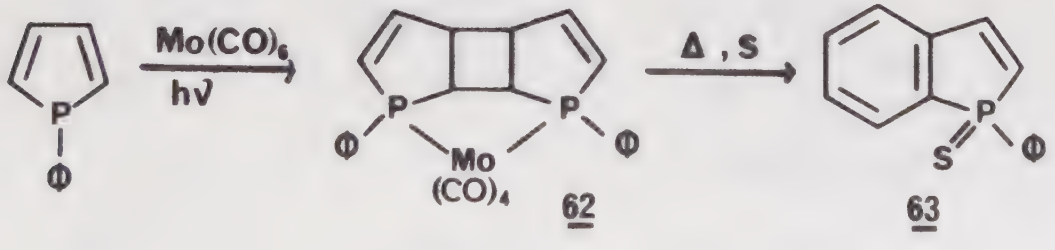
le rendement de cette réaction est modeste, et d'autre part cette méthode n'est pas bien adaptée à la préparation de quantités importantes de produit, en raison du très gros excès d'acide polyphosphorique mis en oeuvre (50 ml/g de produit de départ)

Parmi les autres méthodes décrites dans la littérature, deux prennent pour point de départ les phospholes : dans l'une[84] le dimère du sulfure de phényl -1 méthyl -3 phosphole est thermolysé et donne directement le sulfure de phosphindole 61 avec un rendement de 60 %.



En raison de l'accessibilité du sulfure de phosphole dimère, nous avons essayé cette voie de synthèse, mais nous n'avons jamais obtenu 61 qu'à l'état de traces dans un mélange réactionnel complexe.

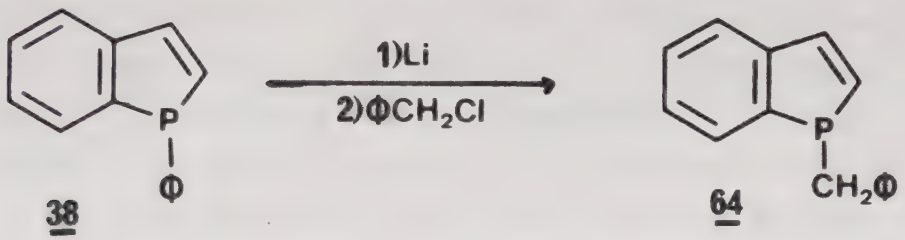
Enfin, une préparation du sulfure de phénylphosphindole 63 a été découverte au laboratoire[85] : le phényl -1 phosphole se dimérise lorsqu'on le soumet à une irradiation U.V. en présence de molybdène hexacarbonyle pour donner un complexe 62 qui se décompose thermiquement en présence de soufre en 63



Cette méthode présente cependant l'inconvénient de ne pas pouvoir facilement travailler sur de grosses quantités de produits, en raison de la dilution nécessaire à la réaction de photolyse.

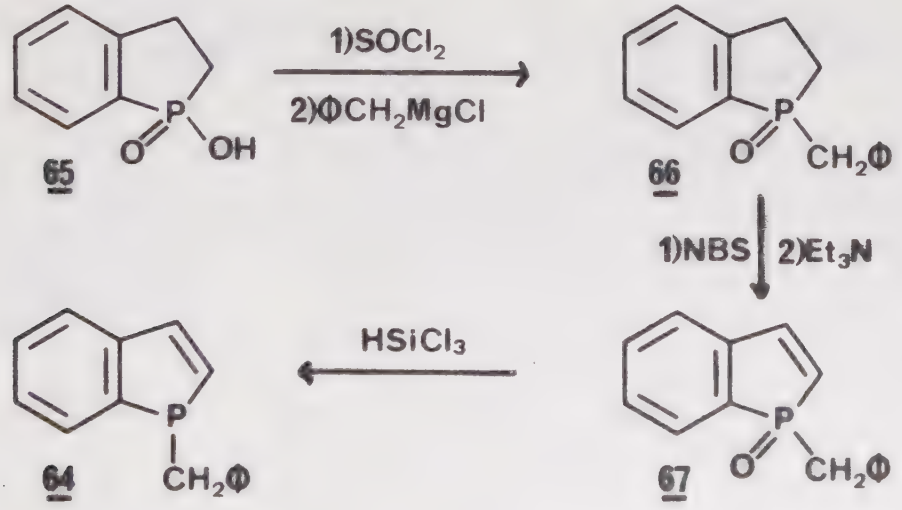
Nous avons finalement choisi de synthétiser le phényl phosphindole 38 à partir de 58 par la méthode de Chan[81], et d'obtenir 58 par la méthode de Swan[82]. Quelques modifications mineures ont été apportées, qui sont dues aux quantités plus importantes de produits que nous avons manipulées.

Nous avons ensuite essayé de synthétiser le benzylphosphindole 64 à partir du phénylphosphindole 38 par coupure de la liaison P-Ph avec du lithium, puis réaction de l'intermédiaire lithié avec le du chlorure de benzyle, comme décrit dans le cas du phényl dibenzophosphole[76]



38 64

cette réaction donne bien 64, mais avec un mauvais rendement;de plus, une impureté très difficile à séparer de 64 et dont la structure n'a pas été élucidée, est également présente. Nous avons donc choisi, pour synthétiser 64, une voie légèrement différente :

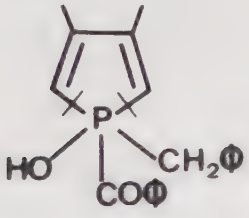


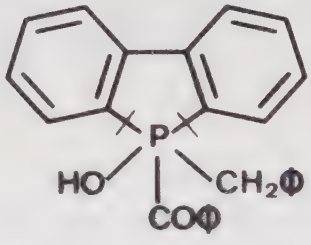
65 66 67 64

Nous avons converti l'acide phosphinique 65 en son chlorure d'acide, puis, au lieu de le faire réagir avec le bromure de phénylmagnésium, nous avons choisi le chlorure de benzyl magnésium et nous avons ainsi obtenu 66 avec un bon rendement. La réaction de bromuration par la NBS se produit ensuite uniquement sur le cycle phosphindole en β du phosphore, et pas du tout sur le méthylène du $P-CH_2Ph$. Finalement, la réduction de 67 par le trichlorosilane donne quantitativement 64 sous forme d'une huile incolore, sensible à l'air, qui a été caractérisée sous forme de sulfure.

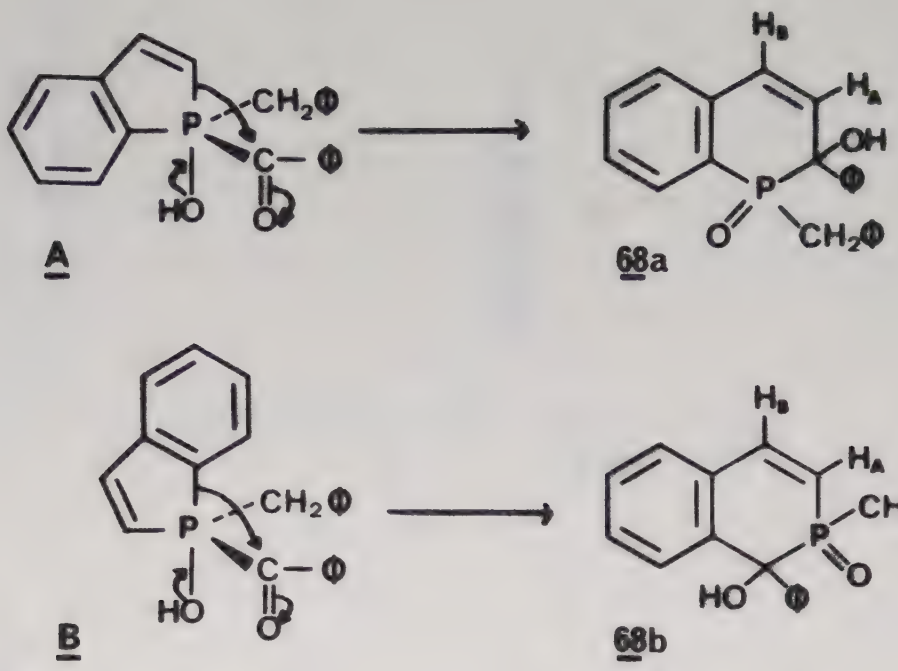
II-3-2- Extension cyclique sur le benzyl -1 phosphindole

Nous avons soumis le benzylphosphindole 64 aux conditions standard d'extension du cycle : l'action du chlorure de benzoyle en présence de triéthylamine, suivie d'hydrolyse a fourni un seul produit solide blanc, cristallisé 68, avec un rendement correct (54 %), dont les caractérisitiques spectrales (RMN, ^1H et ^{31}P, IR, masse, analyse) correspondent à la formule d'un produit d'extension de cycle. Mais il se pose ici un problème structural. En effet dans le cas des phospholes symétriques ou des dibenzophospholes, l'ouverture de l'une ou l'autre des liaisons P-C intracyclique est équivalente et conduit au même produit d'extension de cycle.

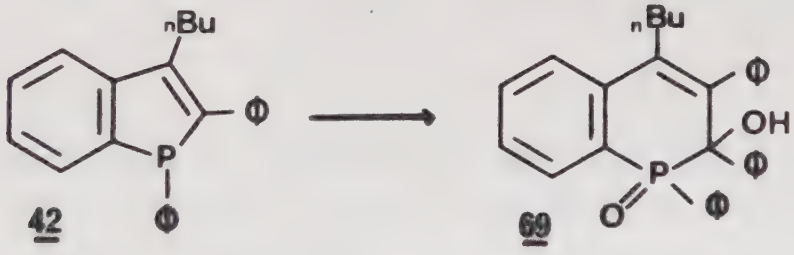




Il n'en est pas de même dans le cas des phosphindoles : suivant le côté d'ouverture du cycle, c'est-à-dire suivant que la configuration de l'hydroxyphosphorane transitoire sera celle de A ou celle de B, 68 aura la structure 68a ou 68b



Dans les mêmes conditions, Hughes et coll.[71] ont obtenu, avec le phosphindole 42, un produit 69 dérivé d'un hydroxyphosphorane de type A avec un faible rendement.



Le spectre RMN du proton de 68 à 60 MHz montre un doublet vers 3,1 ppm attribuable au CH_2 benzylique, un doublet de doublets correspondant à un proton vinylique à 5,50 ppm (J_{H-H}=12 Hz J_{H-P}=10 Hz) et un doublet vers 6,5 ppm (J_{H-H}=12 Hz), mais qui semble ne correspondre qu'à la moitié du doublet de doublets attendu pour l'autre proton vinylique. La situation n'est pas plus claire dans le spectre de 68 à 250 MHz. Cependant, nous avons pu tourner cette difficulté par des expériences de "tickling" ou "chatouillage de spin" (irradiation avec une très faible puissance).

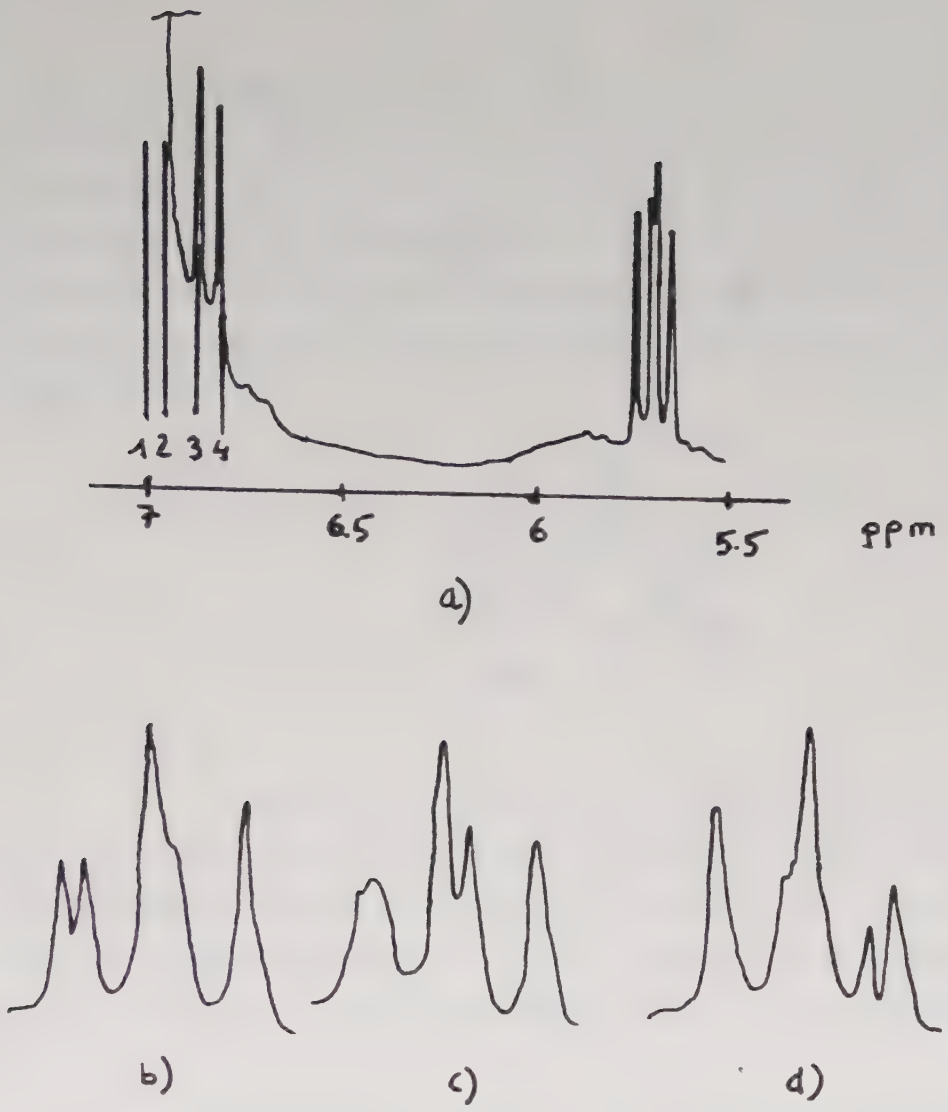
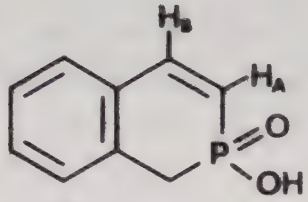


Figure 1 : expérience de "tickling" à 250 MHz ($\gamma H_2 \simeq 1$Hz) a) spectre normal b) irradiation à la position 1 (35Hz à champ faible de 3) i) irradiation à la position 2 (35Hz à champ faible de 4) d) irradiation de 4.

Lorsqu'on irradie à la position 2 (35 Hz à champ faible de 4) on constate un changement caractéristique dans l'allure du signal à 5,50 ppm. De même, lorsqu'on irradie à la position 1 (35 Hz à champ faible de 3) on observe également un changement d'allure du signal à 5,50 ppm. On peut donc ainsi "reconstituer" le doublet de doublets à champ faible (6,70 ppm) et en tirer en constante J_{HP}=35 Hz. Ces valeurs sont plutôt compatibles avec un

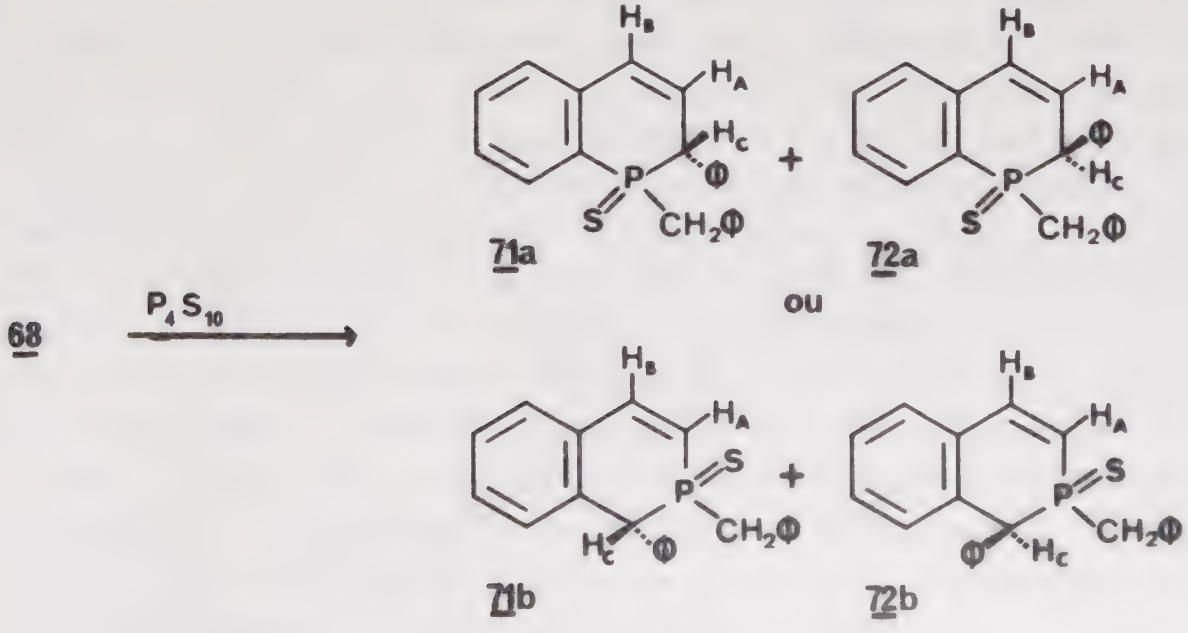
produit de type 68b : en effet, dans cette structure, le proton le plus déblindé serait celui qui est en α du noyau aromatique, c'est-à-dire H_B ; la constante J_{H_B-P} de 35 Hz est voisine de ce qui a été trouvé dans le cas des oxydes de styrylphosphines[86]. Le proton H_A serait alors celui qui resonnerait à 5,50 ppm. Il faut également noter que ces constantes de couplage sont proches de ce qui a été trouvé dans le cas du dérivé de structure apparentée 70[22].

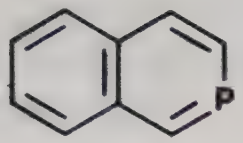


70

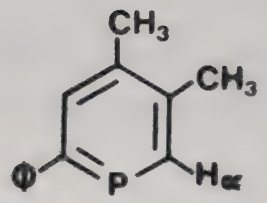
Cependant, les déplacements chimiques aussi bien de H_A que de H_B se situent dans notre cas à champ nettement plus fort, et la RMN du proton n'est pas totalement incompatible avec la structure 68a où, cette fois, H_A serait le proton à champ faible avec un J_{H-P} de 10 Hz et H_B le proton à champ fort avec un J_{H-P} de 35 Hz. Cette constante est, bien sûr, un peu élevées par un ^4J.

La réaction de 68 avec P_4S_{10} fournit un mélange de deux diastéréoisomères 1/1 71 et 72, comme le montre la RMN du proton.





19

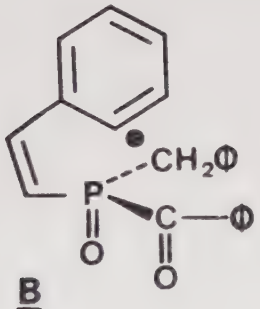


18

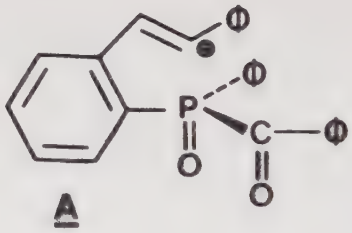
la phosphorine 18 ($J_{H_\alpha-P}$=38,9 Hz). Il faut également noter que les déplacements chimiques du phosphore de 14 (197 ppm) et de 73 (188 ppm) sont significativement différents.

Nous pouvons maintenant assigner sans ambiguité aux produits 68, 71 et 72 les structures 68b, 71b et 72b.

Si l'on en revient maintenant aux cas des hydroxyphosphoranes A et B, nous pouvons penser que la liaison P-C se coupe de côté où l'anion transitoire est le plus stable :



B

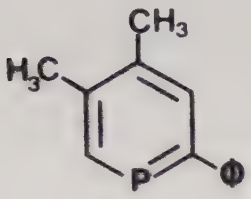


A

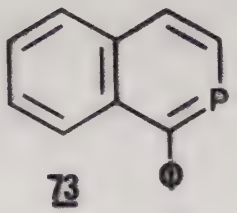
c'est probablement la raison pour laquelle dans le cas de Hughes[71], cette extension de cycle est passée par l'intermédiaire A et a donné lieu à un dérivé de type phosphinoline : en effet, l'anion le plus stable est sans doute l'anion vinylique de A où la charge négative est en position benzylique à cause du substituant phényl -2. L'encombrement stérique pourrait également expliquer pourquoi, dans ce cas, le rendement est mauvais.

II-4- Conclusion

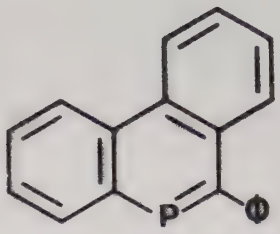
Nous avons donc montré qu'on pouvait, avec la même méthode et dans des conditions similaires synthétiser des phosphorines, phosphanaphtalènes et phosphaphénanthrènes :



18



73



55

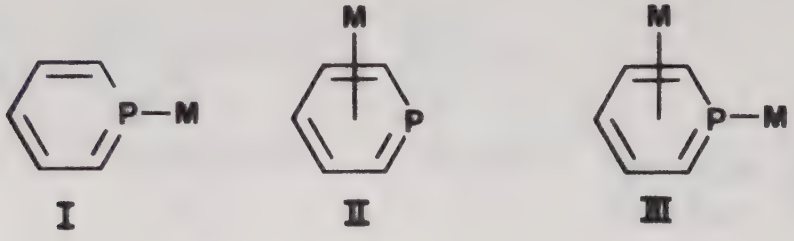
ce qui constitue la première synthèse de phosphorines généralisable à des systèmes à noyaux aromatiques condensés et rend la synthèse de ces dérivés plus facile qu'auparavant.

CHAPITRE III

III- COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DE PHOSPHORINES

III-1- Généralités

Nous avons vu au cours de l'introduction que les phosphorines étaient susceptibles de former des complexes σ à 2 électrons (I), π à 6 électrons (II) ou σ-π à 8 électrons (III),



I II III

la formation de ces différents types de complexe dépendant du schéma de substitution sur les carbones du cycle. La triphényl -2,4,6 phosphorine donne des complexes de type I[63] et II[64,65], la cyclohexyl -4 phosphorine des complexes de type III[67] et la phosphorine non substituée uniquement des complexes de type I[66] D'autre part, des complexes de type I et III n'avaient pu jusqu'à présent être obtenus qu'avec les métaux de transitions de la colonne VIa (Cr, Mo, W).

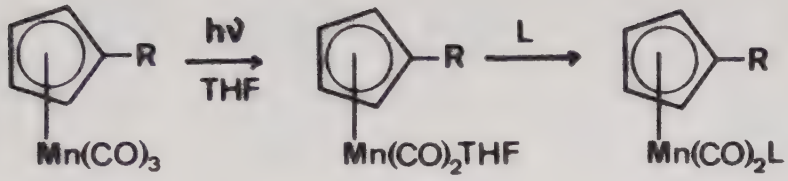
Nous avons donc essayé de synthétiser ces différents types de complexes avec les phosphorines que nous avions en main, et de confirmer l'influence de la structure des coordinats sur le type de composés obtenus.

Nous avons donc opposé la triphényl -2,4,6 phosphorine 2, la phényl -2 diméthyl -4,5 phosphorine 18 et la phényl -1 isophosphinoline 73 au chrome hexacarbonyle et au cymantrène dans diverses conditions.

III-2- Complexes σ

On peut, semble-t-il, obtenir des complexes σ quelque soit le schéma de substitution. Nous avons voulu vérifier ce fait en opposant 2 et 18 au cymantrène et au méthyl cymantrène dans diverses conditions.

Nous avons utilisé une méthode classique pour préparer ces complexes σ. La photolyse du cymantrène ou du méthyl cymantrène en solution dans le THF donne l'intermédiaire labile 74. Les phosphorines 2 et 18 déplacent facilement le THF de cet intermédiaire pour donner, avec un bon rendement, les dérivés correspondants 75 et 76



74

75a: R=H 75b: R=Me (L=2)
76a: R=H 76b: R=Me (L=18)

ces complexes, rouges et stables à l'air, ont été entièrement caractérisés et leurs données spectrales sont résumées dans le tableau I.

Tableau I : données spectrales des complexes isolés et de 2 et 18

Composé	RMN ^1H[a]					RMN ^{31}P[b]	IR[c]	
	Hα δ [JH-P]	Hβ δ [JH-P]	Me(L)	MeC_5H_4	Cp δ [JH-P]		νC=O(cm^{-1})	
2		8,10 [6]				178		
18	8,41 [39]	7,80 [5,5]	2,32 2,35			181		
75a		7,63 [16,5]			3,80 [1,7]	243	1964	1893
75b		7,73 [17]		1,65	3,87g	246	1950	1888
76a	8,10 [23]	7,18[f]	1,92		3,93 [2]	239	1949	1886
76b	7,93 [23]	7,03[f]	1,88	1,53	3,75g	234	1947	1883
77		6,05 [4,5]			3,50	-50		
82	5,09 [12] h	4,60[h,i]	1,96 2,26	1,60 1,74	3,78	74	1935	1869

a) δ en ppm, J en Hz, complexes en solution dans C_6D_6 sauf Ib ($CDCl_3$), TMS interne

b) référence externe H_3PO_4 85 % ; δ positif à champ faible

c) complexe en solution dans $CHCL_3$

d) voir référence [4]

e) voir référence [24]

f) protons en partie masqués par ceux du phényle

g) centre du multiplet

h) attribution pouvant être inversée entre Hα et Hβ

i) singulet large.

En RMN du proton, on constate un blindage caractéristique des protons H_α et H_β dans les coordinats complexés par rapport aux coordinats libres, et, à l'inverse, un déblindage significatif du phosphore. Ces effets sont beaucoup plus nets que dans les complexes σ de phosphorine déjà décrits[60]. On peut noter aussi une égalisation des constantes de couplage $J_{P-H\alpha}$ et $J_{P-H\beta}$ dans les complexes σ par rapport aux coordinats libres, ce qui semble caractéristique d'un changement de coordination de l'atome de phosphore dans la phosphorine.

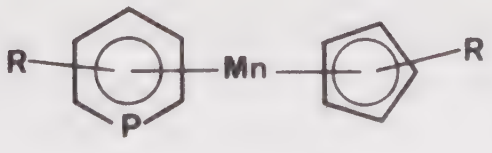
On observe également un couplage entre les protons du cyclopentadienyle et le phosphore, comme dans les autres complexes du même type, par exemple $CpMn(CO)_2PPh_3$[88]. Les données de la spectrométrie Infra-Rouge indiquent que 18 n'est que très légèrement plus donneur que 2, ce qui indique que le schéma de substitution ne semble pas modifier de façon fondamentale les propriétés complexantes de l'atome de phosphore dans la phosphorine.

Nous voyons donc ici que, comme on pouvait s'y attendre, des complexes de type σ peuvent facilement aussi être obtenus avec le manganèse (I).

III-3- Complexes π

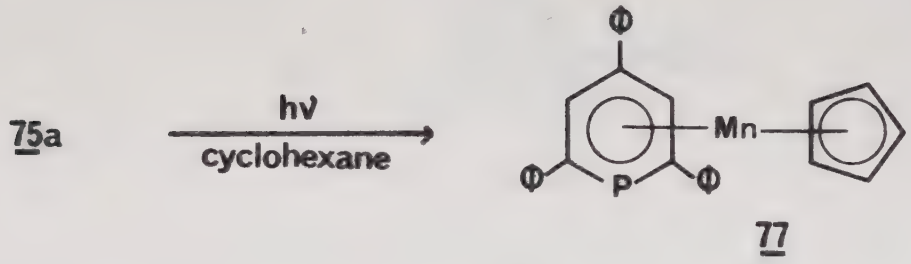
III-3-1- Photolyse du complexe 75a

Dans les spectres de masse des composés 75 et 76, on constate que dans la plupart des cas, le pic principal correspond à M-2CO, c'est-à-dire à la formule d'un complexe π de type sandwich, ce qui suggère que de tels complexes π pourraient exister et être stables.



Nous avons donc essayé d'obtenir ces complexes π par pyrolyse de 75 et 76 sous vide ou au reflux de la décaline. Cependant, les seuls produits que nous avons pu ainsi obtenir sont le complexe σ lui-même et le coordinat phosphorine décomplexé. Nous avons donc essayé, en nous inspirant des résultats de Fischer[87], une méthode photochimique de décomposition de ces complexes σ.

Nous avons donc photolysé 75a en solution dans un solvant non coordinant tel que le cyclohexane. Le contrôle de la réaction par C.C.M. montre que le coordinat 2 est libéré dans le milieu, et qu'en même temps apparait un autre complexe, plus coloré, moins polaire et plus sensible à l'air que le complexe σ de départ 75a. La photolyse est stoppée lorsque 75a a totalement disparu (5,5h). Ce nouveau complexe est isolé et présente la structure sandwich 77



77

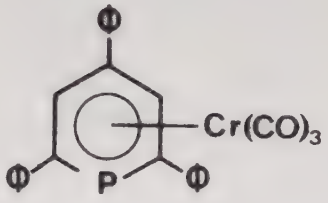
Toutes les données physicochimiques sont en accord avec cette structure (analyse élémentaire, masse, RMN). En RMN, les caractéristiques les plus marquantes sont les suivantes : blindage des protons β du cycle phosphorine, redécroissance du couplage $^{3}J_{P-H_{\beta}}$ et surtout blindage de 228 ppm du phosphore par rapport à 75a. On peut également noter que le signal du phosphore dans 77 est fin contrairement à ceux de 75 et 76 qui sont élargis par relaxation quadrupolaire avec le ^{55}Mn (spin=5/2) ; tout se passe comme si il n'y avait plus de liaison P-Mn dans 77. On constate également qu'il n'y a plus de couplage des protons du cyclopentadiényle avec le phosphore.

77 constitue un des rares exemples de complexe sandwich η^6 arène η^5 cyclopentadiényl manganèse (I) ; seuls quelques composés de ce type ont jusqu'à présent été décrits dans la littérature[87) 89-91)]

Nous avons décidé de soumettre ce complexe π 77 à une étude cristallographique par rayons X. En effet, aucune structure de complexe de ce type n'avait jusqu'à maintenant été obtenue. Les données expérimentales et de calcul sont données en annexe. 77 cristallise dans le système triclinique et présente

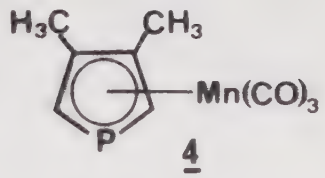
deux molécules indépendantes par maille cristalline ; les paramètres structuraux de ces deux molécules ne sont pas significativement différents. La figure 2 montre un dessin ORTEP de la molécule et la figure 3 une vue de la molécule en projection sur le plan cyclopentadiényle.

Les deux coordinats (cyclopentadiényle et phosphorine) sont plans et prennent l'atome de manganèse en sandwich. Ils sont pratiquement parallèles (leur angle diédre est d'environ 2°). La distance Mn-C_5H_5 (1,74Å) est plus courte que dans le cymantrène (1,80 Å)[92]. La distance Mn - phosphorine est également plus courte que la liaison Cr - phosphorine dans le complexe 35 dont la structure a été étudiée par Vahrenkamp[93].



35

La longueur des liaisons Mn-P (2,36 Å) est du même ordre de grandeur que dans le phosphacymantrène 4.



4

La délocalisation des doubles liaisons au niveau de l'atome de phosphore est peu affectée par la complexation : en effet, la longueur des liaisons P-C (1,764 Å) est très voisine dans 77 et dans 35 ainsi ailleurs que dans le diphosphaferrocène 5[94], le complexe σ 78[95] ou même les phosphorines non complexées[29-31].

Les liaisons C-C dans le coordinat phosphorine sont plus longues (1,45 Å) que dans le complexe σ 78 ou dans les phosphorines non complexées (≃1,40 Å) mais légèrement plus courtes (1,46 Å) que celles du complexe π35. Cette dilatation des

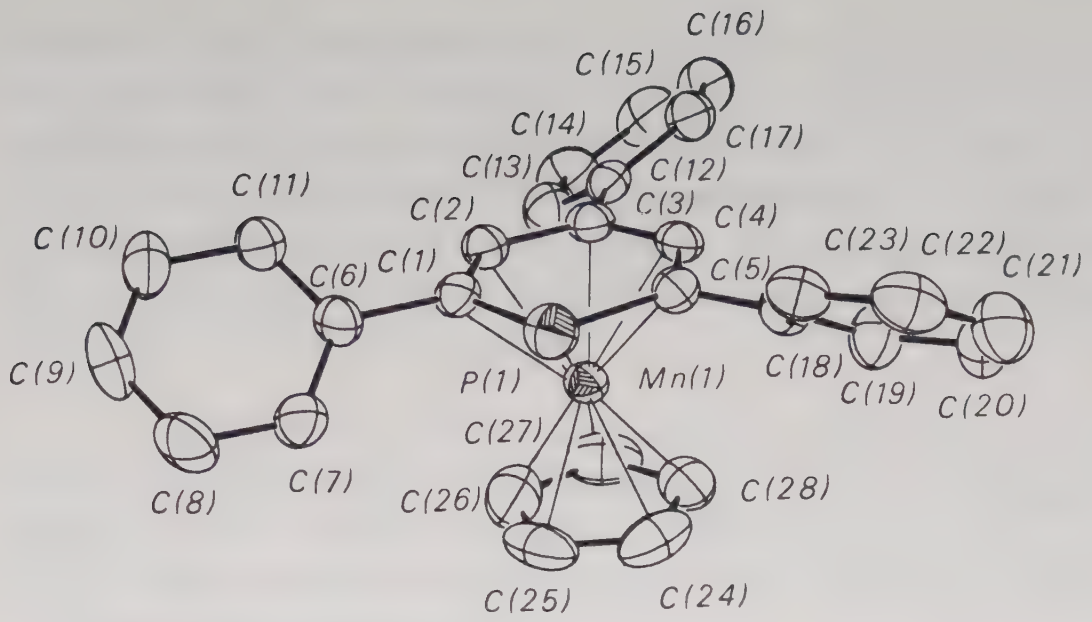


Figure 2

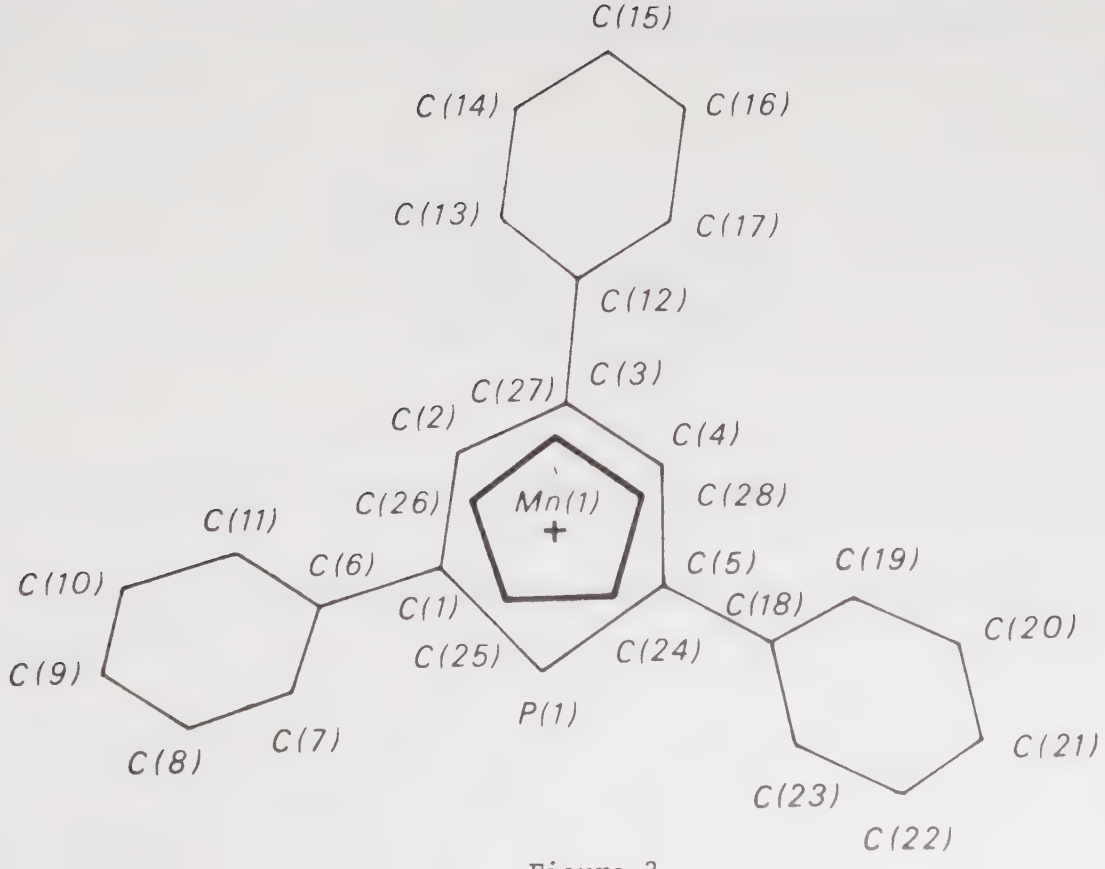


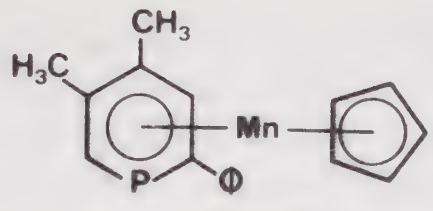
Figure 3

liaisons C-C est probablement due à une densité électronique globale plus faible sur le coordinat dans les complexes π 35 et 77 à cause des groupements π - complexants métalliques qui sont attracteurs d'électrons. Comme le groupement C_pMn est moins électropositif que le groupement $Cr(CO)_3$, on s'attend à ce que le coordinat phosphorine soit plus riche en électrons dans 77 que dans 35 et donc que les liaisons C-C dans ce coordinat soient plus courtes pour 77 que pour 35, ce qui est effectivement observé.

La géométrie de la liaison P-métal est très voisine dans 35 et 77 comme l'indiquent les angles Cα-métal-P(60,3 et 61,2° respectivement); ceci suggère donc que le blindage du signal en RMN du phosphore de 77 par rapport à 35 (50 ppm) pourrait être également dû au fait que le groupe C_pMn est moins attracteur d'électrons que $Cr(CO)_3$.

III-3-2- Photolyse du complexe σ 76a

Nous avons également essayé de photolyser le complexe 76a où le coordinat est la phosphorine 18 dans les mêmes conditions. Une analyse chromatographique montre que le produit majoritaire est le coordinat 18 décomplexé, obtenu en mélange inséparable avec un produit auquel nous avons attribué la formule d'un complexe π 79 sur la base du spectre RMN de proton du mélange :



79

[δ 3,65 (s,5H,Cp) 4,31 (d, $^2J_{H-P}$37Hz,H_α) 5,35 (d, $^3J_{H-P}$=4,5Hz,H_β)]

Un autre produit minoritaire obtenu est vraisemblablement le complexe de type σ 80 :

L = 18

80

comme le montre son spectre IR (une seule bande CO à 1835 cm^{-1}) et son spectre de masse.

Il faut noter que, contrairement au cas précédent, ces deux complexes sont obtenus à l'état de traces.

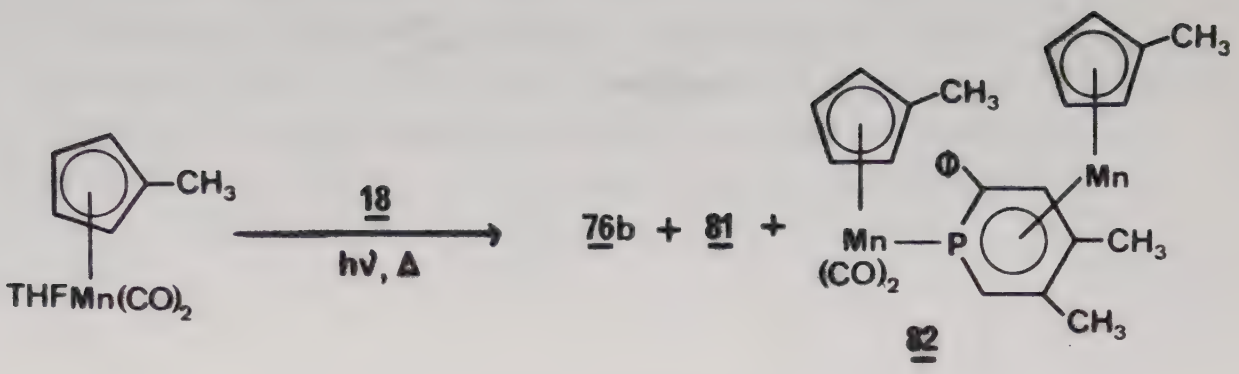
Nous avons donc ici montré que les deux phosphorines 2 et 18 pouvaient également donner des complexes de type π inédits avec le manganèse de façon satisfaisante en ce qui concerne 2.

III-4- Complexes σ-π

III-4-1- Par photolyse du complexe 76b

Sears[67] ayant montré que la cyclohexyl -4 phosphorine pouvait donner des complexes σ - π avec le chrome et le molybdène, nous avons également cherché à savoir si, on pouvait également obtenirce même type de complexes par réaction avec le cymantrène. Nous avons effectué l'expérience suivante :

Nous avons tout d'abord préparé l'intermédiaire $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2THF$ de façon habituelle, mais, après addition du coordinat 18, nous avons continué l'irradiation tout en portant le THF au reflux pendant 1h.



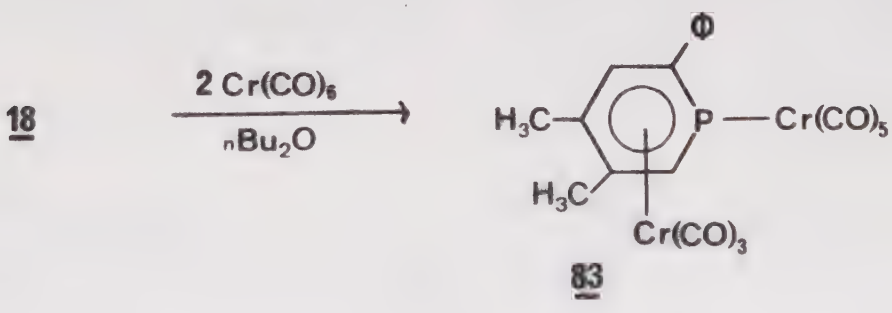
Dans ces conditions, on observe la formation du complexe σ 76b déjà décrit avec un rendement de 50 %, et deux autres complexes, dont l'un très sensible à l'air, sont obtenus et ont pu être isolés par chromatographie sur colonne. Cette opération a été conduite dans une boîte à gants en atmosphère d'argon. Le complexe très sensible à l'air, élué immédiatement après le complexe σ 76b a les caractéristiques suivantes : en RMN ^1H, on constate la présence de deux protons attribuables à H_α et à H_β à 5,09 et 4,60 ppm, à champ plus fort que le coordinat 18 libre, ce qui suggère une structure π - phosphorine, et la présence de quatre groupements méthyle : deux appartenant à deux motifs méthylcyclopentadienyle, et deux au coordinat 18. La RMN du phosphore montre un pic élargi à 74 ppm, c'est-à-dire à une position intermédiaire entre celle des complexes σ 76 et π 77 ; tout ceci est en accord avec une structure σ - π, et nous avons donc attribué la structure 82 au produit trouvé. La spectrométrie de masse confirme le pic moléculaire attendu à 524, et la spectroscopie I.R. montre que les deux vibrations νC=O se situent à des fréquences nettement plus basses que dans les complexes σ 75 et 76, ce qui suggère que le pouvoir donneur de 18 a augmenté quand il est η-complexé par le motif MeC_5H_4Mn. Le dernier complexe obtenu 81 est vraisemblablement de type σ comme le montre la spectrométrie de masse.

Il faut également noter qu'aucun complexe de type σ-π n'est obtenu lorsqu'on répète l'expérience ci-dessus avec la triphénylphosphorine 2 : le seul complexe isolé est alors le complexe 75b déjà décrit. Ceci suggère que la complexation π seule (non σ-π) est spécifique des phosphorines présentant deux groupements phényles en positions α et α'. On peut remarquer ainsi que seuls les complexes σ 78 et π 35 ont pu être obtenus avec la triphényl phosphorine 2 et le chrome carbonyle, et qu'aucun complexe de type σ-π n'a été décrit avec 2.

III-4-2- Réaction de 18 et de 73 avec le chrome hexacarbonyle.

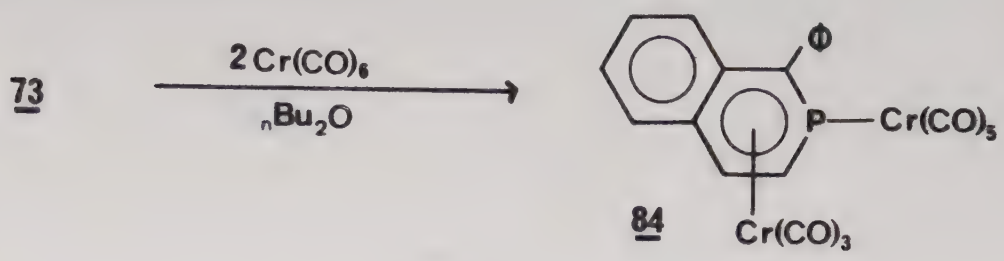
Nous avons enfin voulu verifier qu'on pouvait également obtenir un complexe σ-π de la phosphorine 18 avec le chrome carbonyle et nous avons cherché à savoir quels types de complexes pouvaient être obtenus avec l'isophosphinoline 73 dont nous avons vu la préparation au chapitre précédent.

Nous avons donc fait réagir 18 avec deux équivalents de chrome carbonyle en solution dans l'éther dibutylique contenant un peu de THF qui agit comme cosolvant[96], et nous avons obtenu 83 avec un rendement correct, après chromatographie.



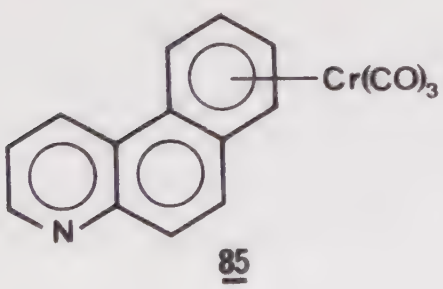
La RMN du proton montre en particulier que H_α et H_β résonnent à champ fort (4,50 et 5,75 ppm) et dans le spectre de RMN du phosphore est présent un signal à 96 ppm, à une position intermédiaire entre la position des complexes σ et celle des complexes π. Finalement, la spectroscopie I.R. montre des bandes C=O à 2075,1985,1965 et 1925 cm^{-1}, à des fréquences très voisines de celles qui ont été trouvées par Sears pour le complexe 77 (M=M'=Cr).

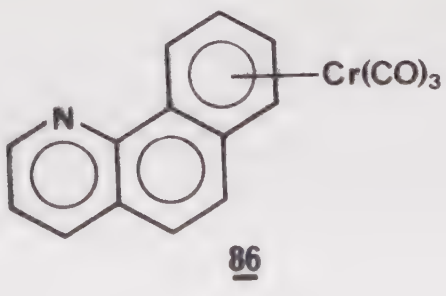
Dans les mêmes conditions avec l'isophosphinoline 73, on isole un seul produit rouge 84 avec un bon rendement. Ce dérivé présente également toutes les caractéristiques d'un complexe σ-π



où c'est la partie hétérocyclique de la molécule qui est π-complexée au chrome. En particulier, ce sont les protons H_α et H_β qui sont blindés , et d'autre part, le signal de RMN du phosphore de 84 résonne à 103 ppm, dans la région des complexes σ-π. Les autres données analytiques (analyse élémentaire, masse, I.R.) sont en accord avec cette structure.

Ce comportement est remarquable : en effet, aucune trace de complexation π par le substituant phényl -1 ou par le cycle benzo n'est detectée. On remarque ici un contraste frappant entre 73 et son analogue azoté l'isoquinoléine. En effet, on n'a jamais pu préparer un complexe π de cet hétérocycle. Les seuls complexes apparentés qui ont pu être synthétisés sont les benzo (f) et benzo (h) quinoleine chrome tricarbonyles 85 et 87[97].





où le chrome tricarbonyle est complexé au cycle benzo le plus éloigné de l'hétérocycle[97].

Enfin, nous avons comparé les paramètres RMN des complexes 83 et 84 à ceux des coordinats 18 et 73 (tableau 2).

Tableau 2

	$\Delta\delta H_\alpha$	$\Delta\delta H_\beta$	$\Delta J_{H\alpha-P}$	$\Delta J_{H\beta-P}$	$\Delta\delta^{31}P$
84	-3.94	-1.96	-15	+8	-85
83	-3.91	-2.05	-14	+8	-85

$\Delta\delta$ et ΔJ sont δ(complexe)-δ(coordinat) et J(complexe)-J(coordinat).

Ces variations sont remarquablement semblables en dépit d'une différence notable de structure entre 18 et 73, ce qui suggère que la substitution par un cycle benzo n'a modifié substantiellement ni l'aptitude complexante ni la délocalisation électronique de la phosphorine.

III-5- Conclusion

De cette étude, il ressort que :

- Les phosphorines de tout type donnent des complexes σ
- La triphényl -2,4,6 phosphorine donne des complexes π
- Les autres phosphorines (cyclohexyl -4 phosphorine 6, phényl -2 diméthyl -4,5 phosphorine 18, phényl -1 isophosphinoline 73) donnent des complexes σ-π.

Il est particulièrement remarquable qu'une phosphorine qui peut sembler aussi désactivée que 73 puisse fournir jusqu'à 8 électrons à deux groupements métalliques dans le complexe 84. Il est dans ce cas tentant d'attribuer l'impossibilité pour 2 de donner des complexes σ-π à des raisons purement stériques.

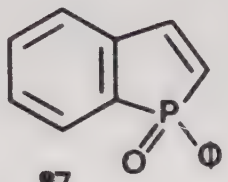
Il faut toutefois noter que Colburn[47], dans des conditions similaires à celles que nous avons utilisées, n'a pas pu obtenir des complexes σ-π avec la phosphorine elle-même 5. A la lumière de nos résultats nous pensons que cet échec est accidentel : en effet, les complexes σ-π isolés sont tous très sensibles à l'air et n'ont pu être isolés que par chromatographie sous atmosphère d'argon (boîte à gants).

CHAPITRE IV

IV- CHIMIE DES PHOSPHINDOLES

IV-1- Généralités

Nous avons vu au chapitre précédent que l'isophosphinoline 84 nécessitait comme intermédiaire clé de synthèse le benzyl-1 phosphindole 64. La méthode de préparation des phosphindoles que nous avons utilisée, bien que moins directe que d'autres, était cependant bien adaptée à la nécessité d'obtenir ces derniers en quantités importantes : nous avons ainsi par exemple pu préparer une vingtaine de grammes de l'oxyde 87.



87

Les études effectuées sur les phosphindoles étant jusqu'à présent limitées en raison de leur relative inaccessibilité, nous avons décidé d'explorer la chimie de ces molécules, et en particulier d'essayer de comparer leurs propriétés à celles des phospholes, dont la synthèse et les propriétés chimiques sont bien connues au laboratoire[98]).

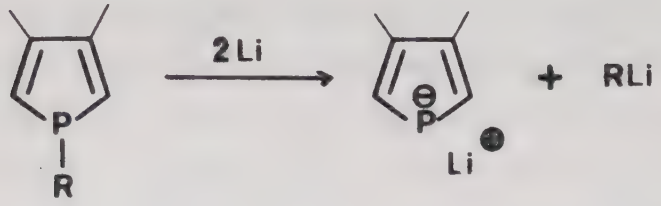
Il faut enfin noter que, si les phosphindoles se dégradent quelque peu, même à froid et à l'état cristallin, les oxydes de phosphindole 67 et 87 que nous avons préparés, sont, eux, parfaitement stables ; en particulier, ils ne se sont pas avérés hygroscopiques, contrairement à ce qui est annoncé dans la littérature pour 87[81]). Comme leur réduction en phosphindoles est rapide et quantitative, ces derniers peuvent être préparés de façon très simple au fur et à mesure des besoins.

Nous avons déjà vu au cours de la première partie une réaction important des phosphindoles : l'extension de cycle. Nous avons choisi d'étudier la réactivité au niveau de l'atome de phosphore, ainsi que de la double liaison C=C conjuguée au noyau aromatique condensé et enfin le comportement du phosphindole en tant que coordinat en chimie des métaux de transition.

IV-2- Etude chimique

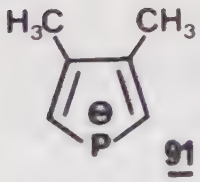
IV-2-1- Réactivité au niveau de l'atome de phosphore

Une des propriétés particuliérement importantes des phospholes est la coupure de la liaison P-C exocyclique par action des métaux alcalins pour donner un anion phospholyle aromatique :



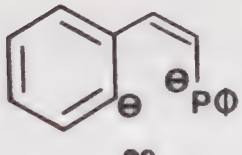
Mislow et Coll. ont montré que, avec le phosphindole 42 lourdement subtitué, cette coupure avait lieu ; la réaction de l'anion phosphindolyle avec un dérivé halogéné fournit un phosphindole P-substitué avec un rendement de 60 %[99].

Nous avons donc fait réagir le phénylphosphindole 38 avec du lithium, et nous avons observé une couleur rouge foncé caractéristique d'un anion phosphinyl

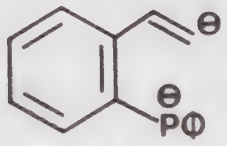


91

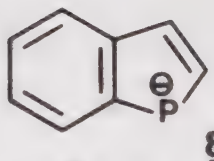
$\delta\ ^{31}P$: 57 ppm



89



90



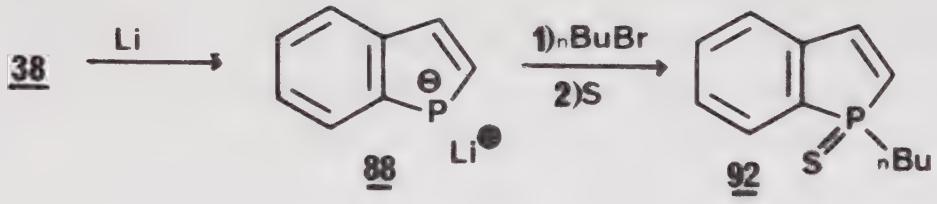
88

$\delta\ ^{31}P$: 40 ppm

Un spectre de RMN du phosphore du mélange réactionnel montre un seul pic à 40 ppm attribuable à 88, ce qui indique que la réaction est quantitative et qu'aucune coupure intra cyclique conduisant à des produits tels que 89 ou 90 n'a eu lieu.

Le signal en RMN du phosphore de telles espèces se situerait à champ fort de H_3PO_4. On remarque que le signal de 88 se situe à champ plus fort que le signal de 91 [100], ce qui suggère que la charge négative est moins délocalisée dans 88 que dans 91, ce qui devrait avoir pour conséquence une plus forte basicité pour 88 que pour 91. En effet, en ajoutant de l'éthanol absolu à une solution de 88 dans le THF, on observe une décoloration totale due à la disparition de 88, alors que dans les mêmes conditions, 91 n'est pas attaqué [100, 101].

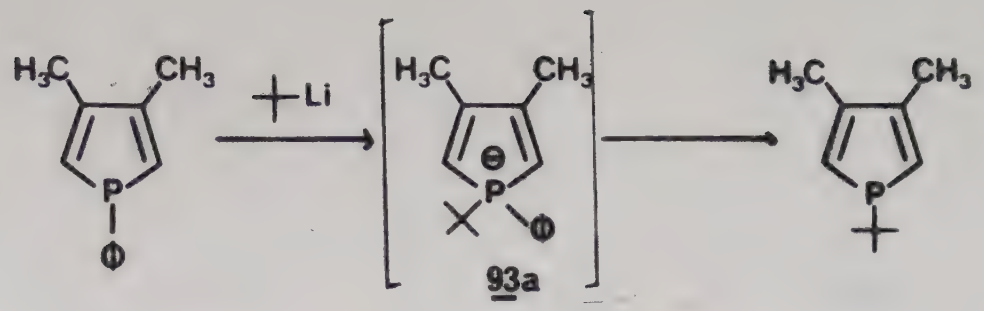
L'action sur 88 du bromure de butyle, puis du soufre, nous a permis d'isoler le sulfure de butyl-1 phosphindole, avec un rendement de 67 % :



le diméthyl-3,4 phospholyl lithium donne, dans les mêmes conditions, le sulfure de butyl-1 diméthyl-3,4 phosphole avec un rendement de 85 % [102].

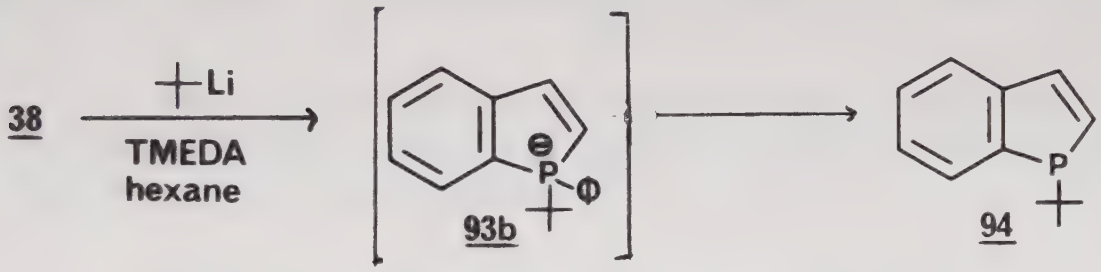
Nous avons ensuite voulu savoir s'il était possible, comme dans le cas des phospholes, d'échanger le substituant du phosphore par action directe d'un alkyllithien sur 38.

Le mécanisme supposé de cette réaction invoque, dans le cas des phospholes, le passage par un intermédiaire de type 93 a



qui serait stabilisé en raison de la tension cyclique moins forte que celle qui existe dans le phosphole de départ[103]) ainsi que par une certaine délocalisation de la charge négative.

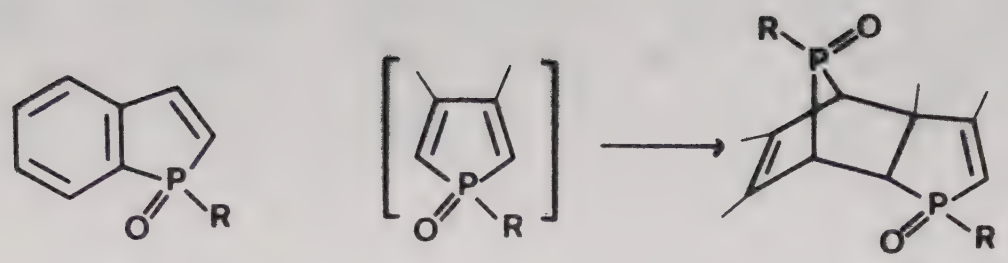
L'action du tertiobutyllithium en présence de TMEDA sur 38 fournit bien le tertiobutyl phosphindole 94 avec un rendement (62 %) comparable à celui qui est obtenu dans le cas des phospholes (70 %).



Dans ce cas, la réaction est totale au bout de 10 mn (une nuit dans le cas des phospholes). Cette différence de vitesse de réaction peut avoir une raison en effet, si 93 est un état de transition, la plus grande vitesse de réaction dans le cas des phosphindoles peut être due au fait que 93 b a une énergie inférieure à celle de 93 a par suite de la stabilisation de la charge négative par le cycle benzo électroattracteur. Des expériences effectuées avec d'autres anions phosphoranyles[11] de type 93 ne montrent pas clairement si ces anions sont des états de transitions ou de véritables intermédiaires de réaction.

IV-2-2- Réactivité de la double liaison conjuguée

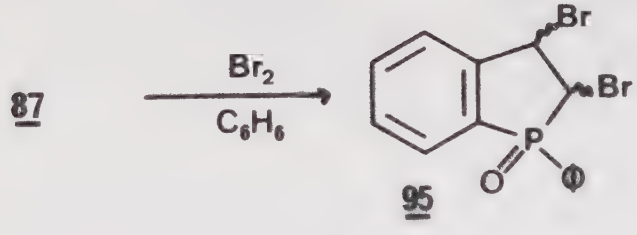
Une différence importante entre les oxydes de phosphindole et les oxydes de phosphole est que les premiers sont monomères, alors que les seconds pour la plupart, se dimérisent spontanément par réaction de Diels-Alder.



Il n'est donc bien évidemment pas possible, dans le second cas, d'obtenir des oxydes de phosphole fonctionnels par réaction sur la double liaison. De façon plus générale, la fonctionnalisation des phospholes n'est pas facile.

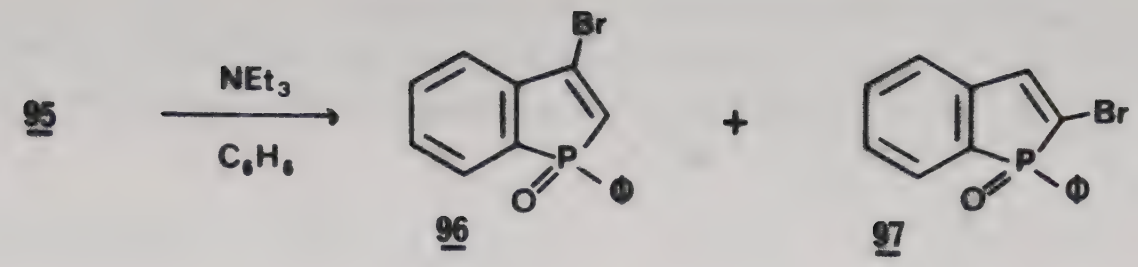
Nous avons donc essayé une réaction simple : l'addition du brome sur la double liaison C=C ; cette réaction est d'ailleurs connue dans le cas de l'oxyde de diphényl vinyl phosphine[104].

Par action du brome sur l'oxyde de phosphindole 87, on obtient avec un excellent rendement l'oxyde de dibromo-2,3 phényl-1 dihydro-2,3 phosphindole 95 ;



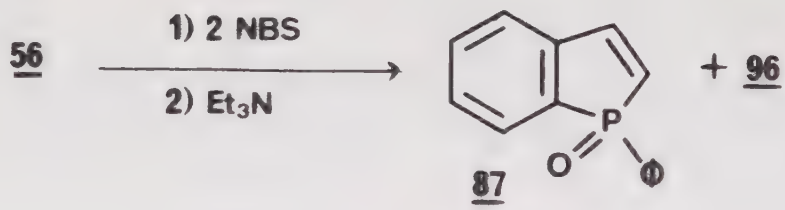
apparemment, un seul diastéréoisomère est obtenu.

Nous avons ensuite traité 95 par la triéthylamine en solution dans le benzène et nous avons obtenu un mélange facilement séparable par chromotographie sur colonne de 96 et 97 dans un rapport approximatif 1/5 et avec un rendement global de 75 %.

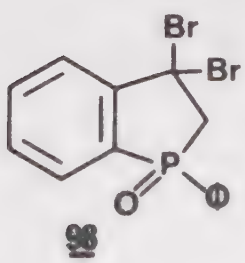


Dans le spectre de RMN du proton de 96, on observe un doublet à 6,65 ppm avec une constante $^2J_{P-H}$=20Hz correspondant au proton en α du phosphore, tandis que 97 présente nettement un doublet centré à 7,35 ppm, superposé au massif aromatique, avec une constante $^3J_{P-H}$=30Hz. On remarque que la débromhydration est ici moins sélective que dans le cas de $Ph_2P(O)CHBr-CH_2Br$ où seul l'isomère $Ph_2P(O)CHBr=CH_2$ est obtenu[104].

Nous avons pu obtenir 96 par une autre voie : si ont fait réagir un excès de N-Bromosuccinimide sur l'oxyde de dihydro-2,3 phényl phosphindole 58, on obtient 87 avec un rendement de 40% , accompagné de 96 avec un rendement de 20 %



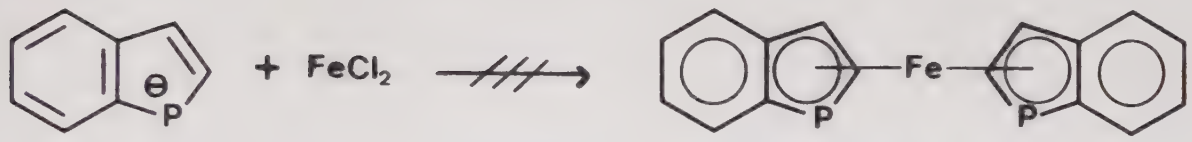
L'intermédiaire qui a ici conduit à 96 est vraisemblablement 98.



Nous avons donc montré, par les réactions simples ci-dessus, que le noyau phosphindole pouvait être bromé, ce qui ouvre la voie à des dérivés fonctionnels aussi bien en position α qu'en position β.

IV-2-3- Les phosphindoles comme coordinats

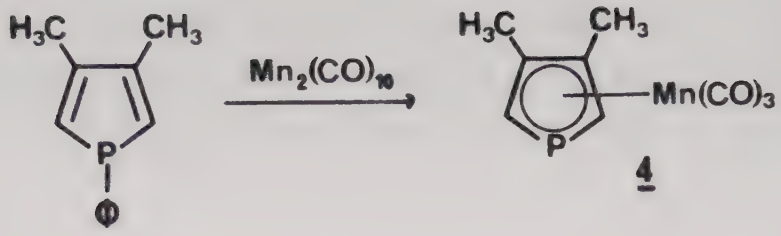
Ayant vu plus haut que le phosphindole pouvait totalement être transformé en anion phosphindolyle 88, il était tentant d'essayer de faire réagir cet anion avec le chlorure ferreux : en effet, avec l'anion phospholyle, on obtient le diphosphaferrocène 3[12] ;



88 99

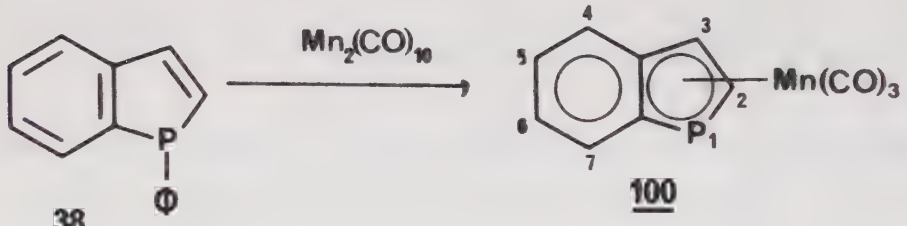
cependant, dans toutes les conditions réactionnelles que nous avons utilisées, aucune trace de 99 n'a jamais pu être observée : il se forme toujours un goudron noir intraitable, probablement polymérisé.

Nous avons donc cherché à savoir si cet echec était dû de façon générale à l'impossibilité pour 88 d'oeuvrer comme coordinat π efficace. Une autre synthèse qui fournit le phosphacymantrène 4, comprend une réaction directe entre le phényl-1 diméthyl-3,4 phosphole et le dimanganèse décacarbonyle : à reflux dans le xylène, la liaison P-Ph est également coupée et 4 est obtenu avec un bon rendement :



4

lorque nous avons effectué cette réaction en remplaçant le phosphole par le phosphindole 38, nous avons effectivement obtenu un produit dont toutes les caractéristiques sont en accord avec la structure 100 ,

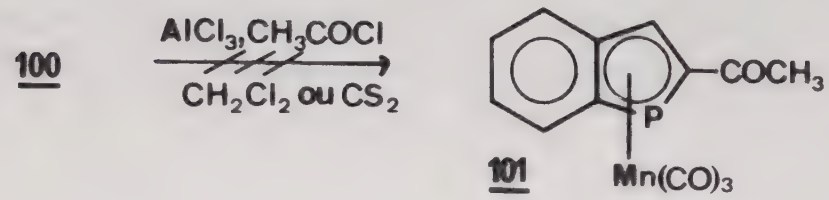


38 100

avec un rendement très modeste toutefois : il faut noter que 100 n'est pas stable quand il n'est pas cristallisé. A l'état d'huile jaune pâle, il se dégrade, même stocké au réfrigérateur. A l'état cristallisé toutefois, il est stable à l'abri de l'air et de la lumière. Ses caractéristiques les plus marquantes consistent en ses spectres de RMN du proton et du phosphore : les constantes de couplages $^{2}J_{P-H}$ et $^{3}J_{P-H}$ (respectivement 35,9 et 4,2Hz) sont très voisines de ce qui a été trouvé pour les phosphacymantrènes, on constate également un petit couplage de 0,7Hz entre H_3 et H_4. Le signal ^{31}P de 100 se situe à -54,7 ppm, à champ légèrement plus fort que pour 4[105]. Le spectre IR de 100 ne présente pas de différences significatives par rapport à ceux des phosphacymantrènes préalablement synthétisés.

Le phosphacymantrène 4 se comporte comme un composé aromatique : en particulier, le noyau phospholyle subit une réaction de Friedel et Crafts avec le chlorure d'acétyle en présence d'un acide de Lewis.

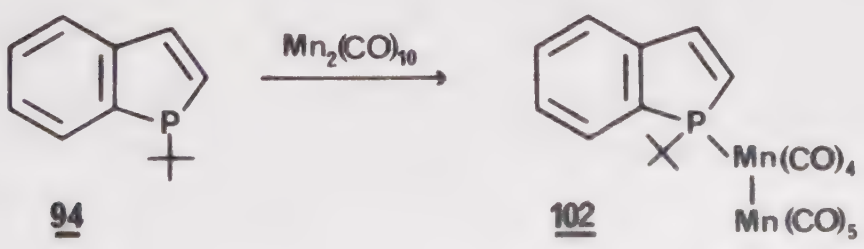
Une réaction du même type sur 100 ouvrirait ainsi la voie à des phosphindoles fonctionnels. Cependant, quand nous avons fait réagir 100 avec le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium, nous n'avons pas pu obtenir 101 :



le seul produit identifié dans le mélange réactionnel est le produit de départ 100.

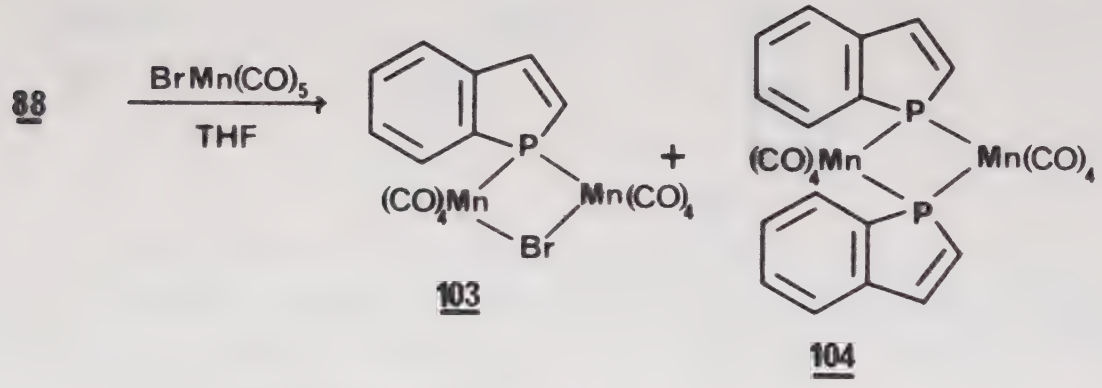
Nous avons ensuite cherché à obtenir 100 avec éventuellement un meilleur rendement, et à utiliser pour cela le tertiobutyl phosphindole que nous avions préparé. En effet, la liaison P-C$(CH_3)_3$ pour être considérée a priori comme labile : nous avons vu que certaines tertiobutyl dihydrophosphorines conduisaient aux phosphorines par thermolyse.

Nous avons donc fait réagir 94 avec $Mn_2(CO)_{10}$, et nous avons pas obtenu 100, mais un simple complexe σ 102 avec un bon rendement



ce complexe, parfaitement stable à l'air, a été entièrement analysé et ne présente pas de caractéristiques physicochimiques particulières par rapport à d'autres complexes du type phosphole-$Mn_2(CO)_9$[106].

Nous avons enfin fait réagir l'anion 88 avec le bromo manganèse pentacarbonyle, également dans l'espoir de synthétiser 100. Nous n'avons pas non plus obtenu 100, mais deux complexes auxquels nous avons attribué la structure classique μ-phosphido[103] 103 et 104 sur la base de leurs données physicochimiques. Ces deux complexes sont difficiles à séparer et le complexe μ-bromo 103 n'est pas stable thermiquement ni sur colonne de chromatographie. Son analyse élémentaire montre qu'il contient probablement du solvant de cristallisation, qu'il n'a pas été possible d'éliminer totalement même sous vide pendant 18h



103 104

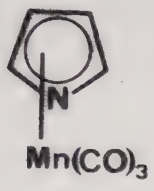
la structure de 103 est cependant établie par spectrométre de masse, RMN et IR : les bandes $\nu C{=}O$ que nous avons déterminées sont proches de celles qui ont été décrites dans la littérature pour un complexe analogue[108]

IV-3- Conclusion

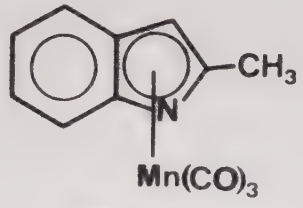
Dans les réactions que nous avons étudiées, le phénylphosphindole se comporte de façon analogue aux phospholes ; nous avons vu que les oxydes de phosphindoles pouvaient être assez facilement substitués par le brome.

En ce qui concerne la chimie de coordination, si un complexe π-phosphindolyle 100 a bien pu être obtenu, son rendement de préparation est mauvais ; d'autre part, nous n'avons pas pu mettre en évidence une chimie aromatique de 100, et nous n'avons pas pu préparer de complexe sandwich comportant deux coordinats phosphindolyles, peut-être en raison de la trop forte basicité de 88.

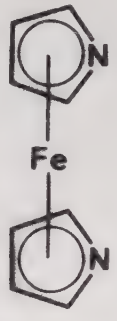
Nous sommes donc conduits à penser que l'anion phosphindolyle en tant que π-coordinat se rapproche par son comportement de l'anion pyrrolyle ou indolyle : en effet, si les complexes 105 et 106 ont pu être préparés[109], avec de faibles rendements toutefois, le bis (pyrrolyl) fer 107 n'a jamais pu être synthétisé.



105

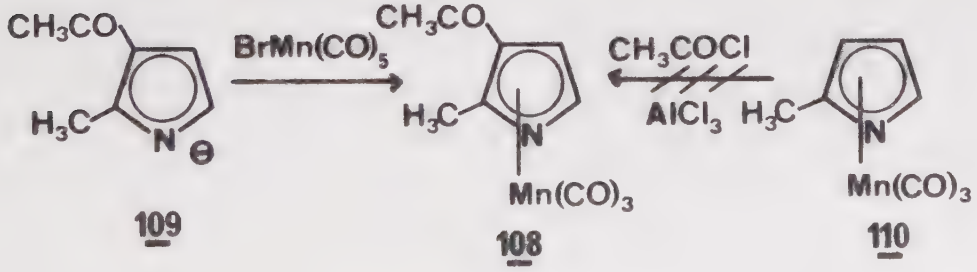


106



107

Des études montrent même que 107 n'est probablement pas stable[110]. De plus, si un complexe comportant un acétylindole 108 a bien pu être synthétisé c'est par réaction directe de l'anion acétyl pyrrolyl 109 avec $BrMn(CO)_5$[106] et non par acétylation du complexe π 110[111].



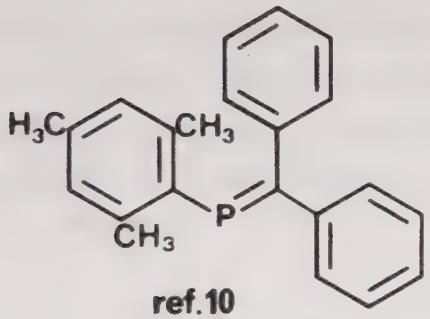
109 108 110

CHAPITRE V

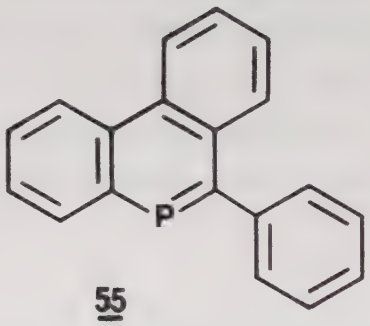
V- CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons montré que la synthèse de phosphorines par extension cyclique à partir des phospholes était généralisable à la synthèse de phosphanaphtalènes et phosphaphénanthrènes à partir respectivement des phosphindoles et dibenzophospholes, ce qui constitue une voie d'accés originale et plus simple qu'auparavant à ces molécules.

Le phosphaphénanthrène 55 s'avère spécialement intéressant. En effet, compte tenu de la faible délocalisation probable du noyau phosphorine dû à la double benzannelation, sa structure se rapproche fortement de celle de dérivés à liaison P=C isolée, tels ceux qui ont été synthétisés par Bickelhaupt et Coll[10])



ref.10



55

la chimie de cette double liaison est pratiquement inconnue, et toutes sortes de réactions sont envisageables : chimie de coordination de la double liaison, du doublet du phosphore, addition sur des dipôles 1-3, sur des diènes... la facilité de synthèse de 55 en fait donc un modèle particulièrement attirant pour l'étude de la chimie de la double liaision P=C.

L'étude des phosphorines en chimie des métaux de transition a confirmé que ces composés pouvaient agir comme coordinats à 2,6 ou 8 électrons : un nouveau complexe sandwich manganèse (I)-phosphorine a été synthétisé et une structure cristallographique aux rayons X, la première pour un composé sandwich cpMn arène, a été obtenue. Nous avons pu isoler un complexe $\sigma-\pi$ à 8 électrons binucléaire du manganèse (I).

Notre étude nous a donc conduits à penser que le schéma de substitution des phosphorines avait probablement peu d'influence sur le type de complexes obtenus, sous réserve d'interactions purement stériques : la complexation σ-π avec le chrome carbonyle est vraisembablement généralisable à d'autres phosphorines que celles utilisées par nous.

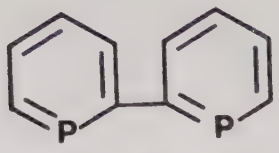
Nous avons enfin exploré la chimie des phosphindoles, précurseurs des phosphanaphtalènes : nous avons comparé quelques éléments de leur chimie avec celle des phospholes, et ouvert une voie d'accés aux phosphindoles fonctionnels, encore inconnus.

Nous avons également synthésisé les premiers complexes phosphindole - métal de transition et montré que l'anion phosphindolyle pouvait se comporter comme l'anion phospholyle, c'est-à-dire en tant que coordinat π à 5 électrons. Le phosphindolyl manganèse tricarbonyle a ainsi pu être synthétisé. Ses réactivité et stabilité sont moindres toutefois que celles du phosphacymantrène.

L'aromaticité des phosphorines, qui est évidente du point de vue structural et physicochimique, n'a cependant pas jusqu'à présent eu de conséquences chimiques : en particulier, la fonctionnalisation du noyau phosphorine par réaction directe de substitution électrophile ou nucléophile n'a encore jamais pu être effectuée avec succés, contrairement au cas des arsénines, à cause de la trop grande réactivité de l'atome de phosphore. Cette difficulté pourrait être tournée : en effet, la complexation σ et/ou π avec un groupement métallique ou orgamétallique, dont nous avons montré qu'elle était potentiellement générale, pourrait être mise en oeuvre afin de bloquer cette trop grande réactivité et permettre ainsi une véritable chimie aromatique des complexes σ et/ou π des phosphorines. Les phosphorines fonctionnelles ainsi obtenues, qui sont quasi inconnues à deux exceptions près, pourraient avoir un très grand intérêt en tant que coordinats multidentes en chimie de coordination, ainsi que comme molécules analogues phosphorées de produits naturels.

Les phosphorines apparaîssent d'autre part comme des molécules très intéressantes ; en chimie organique, elles réagissent au niveau de l'atome de phosphore comme des accepteurs d'électrons et, en chimie de coordination comme des σ et π donneurs d'électrons. Ce pouvoir donneur - accepteur exceptionnel

pourrait être mis en oeuvre pour stabiliser des métaux dans des degrés d'oxydation inhabituels. Dans cette optique, on pense immédiatement à l'intérêt que pourrait présenter les α-α' biphosphorines telles que III



III

qui pourraient dériver de biphospholes précurseurs par la même voie d'extension de cycle que nous avons utilisée et dont nous avons montré la généralité. Peut être serait il possible de transposer la chimie des complexes Ru^{II}-bipyridine à celle de complexes Fe^{II}-biphosphorine en particulier dans le domaine de photodécomposition de l'eau, ce qui présenterait un très grand avantage en raison de l'abondance naturelle du fer.

CHAPITRE VI

VI- PARTIE EXPERIMENTALE

VI-1- Généralités

-Spectres de RMN du proton

Les spectres de rontine ont été réalisés sur des appareils Perkin-Elmer R24A et Varian T60 à 60 MHz, ou Bruker WP80DS à 80,13 MHz. Le spectre de 68b a été enregistré à 250 MHz sur un appareil CAMECA 250 à l'institut d'électronique d'Orsay par M. Claude Merienne, que nous remercions. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme réference interne.

-Spectres de RMN du phosphore

Ils ont été enregistrés avec découplage large bande des protons sur des appareils Bruker WP90 à 36,412 MHz, WP80DS à 32,435 MHz et Jeol PS100FT à 40,486 MHz ; les déplacements sont comptés positivement à champ faible de H_3PO_4 à 85 % pris comme référence externe.

Les spectres du proton et du phosphore de l'isophosphinoline 73 ont été respectivement mesurés à 90 MHz pour le proton et à 36,412 MHz pour le phosphore, c'est à dire dans un même champ magnétique Ho de 2,114 Tesla, afin de permettre la simulation du système ABX de 73. Nous remercions Melle A. Brèque et M.D. Rousselle pour ces mesures.

Les points de fusion ont été pris sur un banc Kofler, un appareil automatique Mettler FP1 ou un microscope à platine chauffante Leitz, et ne sont pas corrigés.

Les spectres Infra-rouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer modèle 297.

Les spectres de masse ont été mesurés à 70 ev sur un appareil AEI MS30.

Les analyses centésimales ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du CNRS ou le service de microanalyses de l'IRCHA.

Les chromatographies sur colonne ont été faites avec du gel de silice "Kieselgel S 0,063 - 0,2 mm" de marque "Riedel-De Haan". Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées sur plaques de gel de silice "Kieselgel 60" Merck.

Les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon qualité "Nertal" de la société "l'Air Liquide", sauf expressement indiqué.

VI-2- Synthèses

Triphényl-2,4,6 phosphorine 2[15]

Dans une bouteille à pression de 250 ml, on place 10g ($2,5.10^{-2}$ mole) de fluoborate de triphényl-2,4,6 pyrylium[112] et un barreau aimanté. La bouteille avec son contenu est transférée dans une boîte à gants en atmosphère d'argon. On y ajoute alors 11g ($6,8.10^{-2}$ mole) d'iodure de phosphonium (produit Merck) et 150 ml de n-butanol. Un dégagement gazeux vigoureux se produit. Sans attendre la fin de ce dégagement la bouteille est bouchée aussi vite que possible avec un bouchon en caoutchouc et un collier de serrage maintenant le bouchon en place. La bouteille est alors sortie de la boîte à gants et placée dans un bain d'huile à 130°C avec agitation magnétique pendant 18h. Cette opération est conduite dans une salle présentant une sécurité en cas d'explosion. Aprés refroidissement à température ambiante, on observe un précipité jaune. La bouteille est de nouveau introduite dans la boîte à gants et ouverte avec précaution : une surpression est en effet présente. Le précipité est essoré, lavé à l'eau, à l'alcool éthylique froid et séché. On obtient ainsi 4,45g ($1,37.10^{-2}$ mole, 55 %) de triphényl-2,4,6 phosphorine. F : 172°(litt 172-173). Pureté vérifiée par RMN ^{1}H et chromatographie sur courbe mince (benzène/hexane 20/80).

Benzyl-1 diméthyl-3,4 phosphole 15[113]

Dans un réacteur d'un litre, on place 57g (0,3 mole) de bromo-1 diméthyl-3,4 phospholène-3 et 35,5 ml (51,3g, 0,3 mole) de bromure de benzyle distillé. Le réacteur est bouché et abondonné 3 jours à l'abri de la lumière. L'adduit aussi formé est recouvert de 500 ml d'un mélange 1/1 d'hexane et de chlorure de méthylène dégazé et on verse lentement 56g (0,6 mole) d'α-picoline (Aldrich) tout en agitant avec un vibromixer. Lorsqu'il ne reste plus d'adduit en suspension, la réaction est terminée (au bout de 5H environ). Le mélange réactionnel est alors hydrolysé avec 150 ml d'acide chlorhydrique N. On extrait à l'éther, lave la phase organique avec 150 ml d'une solution saturée de carbonate de sodium, séche, chasse l'éther et distille : on obtient 45g (0,23 mole, 75 %) de benzyl-1 diméthyl-3,4 phosphole (Litt 27 %)

Eb : 87° - 88°/0,5 mm (Litt :92° - 94°/0,3 mm)

Le spectre de RMN du proton est identique à celui publié dans la littérature.

Benzyl-1 hydroxy-2 phényl-2 diméthyl-4,5 dihydro-1,2 phosphorine oxyde-1 16[24]

Dans un réacteur d'un litre avec agitation vigoureuse, on place 5g ($2,5.10^{-2}$ mole) de 15 et 5 ml de triéthylamine séchée dans 120 ml d'éther. On attend 5 mn et ajoute 7g (5.10^{-2} mole) de chlorure de benzoyle distillé. Après 2H d'agitation, on ajoute 120 ml d'eau distillée et essore le précipité qui s'est formé que l'on lave à l'eau et soigneusement à l'éther froid. 4,2 g de 16 sont ainsi obtenus ($1,3.10^{-2}$ mole, 52 %)
F : 216°(Litt: 218°) Pureté contrôlée par CCM (acetate d'éthyle) et RMN du proton.

Benzyl-1 phényl-2 diméthyl-4,5 dihydro-1,2 phosphorine sulfure-1 17[24]

Dans un réacteur de 250 ml, on place 1,62g (5.10^{-3} mole) de 16 et 2,02g (5.10^{-3} mole) de disulfure-1,3 de di (p-anisyl)-1,3 dithia-2,4 diphosphétane[74]) dans 100 ml de toluène. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3h, puis refroidi à température ambiante, évaporé à sec sous pression réduite et chromatographié sur colonne (hexane/éther 1/1). On obtient ainsi 1,22g ($3,8.10^{-3}$ mole 75 %) de 17 qui est cristallisé dans l'éthanol.
F : 97 (litt : 100) Pureté contrôlée par CCM (hexane/éther 1/1) et RMN^{1}H.

Phényl-2 diméthyl-4,5 phosphorine 18[24]

Dans le fond d'un tube à boules, on place 600 mg ($1,9.10^{-3}$ mole) de 17 et 600 mg de Nickel en poudre. On chauffe à 250°C pendant 16h avec un four tubulaire Büchi GKR 50 la partie du tube contenant le mélange réactionnel. On distille ensuite le produit de boule à boule à 120-125/0,1 mm, 250 mg ($1,2.10^{-3}$ mole, 67 %) de 18 sont aussi obtenus.
Pureté contrôlée par CCM (hexane/benzène 80/20) et RMN^{1}H.

Phényl-5 dibenzophosphole 46 [75]

Dans un ballon de forme poire muni d'une entrée d'argon, on place 100 ml d'une solution 1,4 M de n-butyllithium dans l'hexane (0,14 mole). Cette solution est refroidie à -20°C et additionnée goutte à goutte d'une solution de 25 ml de diéthylamine sèche (excès) dans 25 ml d'hexane. On agite pendant 16h à température ambiante et évapore à sec sous vide. Le diéthylamidure de lithium ainsi obtenu est repris avec 100 ml d'éther sec et on ajoute par petites portions à cette solution 18g ($4,3.10^{-2}$ mole) de bromure de tétraphénylphosphonium[114] sec broyé très finement au mortier. On laisse encore agiter 2h après la fin de l'addition et hydrolyse avec précaution avec une solution d'HCl4N jusqu'à neutralité (80 ml). La phase étherée, alors incolore, est décantée, la phase aqueuse extraite à l'éther, les phases organiques réunies, séchées et évaporées à sec sous vide. Le résidu cristallin est recristallisé dans le méthanol (7,9g, 3.10^{-2} mole, 71 %) (Litt : 60 %) F 92 (litt : 92-93)

Benzyl-5 dibenzophosphole 47 [76]

A une solution de 13g (5.10^{-2} mole) de 46 dans 150 ml de THF, on ajoute 0,75g ($1,1.10^{-2}$ mole) de lithium fraîchement martelé et on porte à reflux 3H. On y ajoute 5,5 ml (5.10^{-2} mole) de chlorure de tertiobutyle puis, après 10 mm d'agitation 5,75 ml (5.10^{-2} mole) de chlorure de benzyle. La solution initialement rouge se décolore progressivement. Après 1h30mn d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est hydrolysé, la phase aqueuse extraite à l'éther. Les phases organiques réunies évaporées à sec sous vide. Le résidu cristallin (12,32g, $4,5.10^{-2}$ mole, 90 %) est recristallisé dans le méthanol.
F 77 (litt : 76-78) RMN^{1}H ($CDCl_3$) : 7 ppm (13H, aromatiques) 2,98 ppm (d, 2H, CH_2P)
Litt 7-8 ppm (aromatiques) 3,02 (d, CH_2P).

Oxyde de benzyl-5 hydroxy-6 phényl-6 dihydro-5,6 phospha-5 phénanthrène 48

A une solution de 5,48g (2.10^{-2} mole) de 47 dans 300 ml d'éther, on ajoute 20 ml de triéthylamine et 5,64g (4.10^{-2} mole) de chlorure de benzoyle distillé. Après 1h d'agitation, on ajoute 400 ml d'eau distillée. On agite encore

pendant 1h, puis on essore le précipité blanc formé, rince à l'éther et sèche sous vide (7,13g, 18.10^{-2} mole, 90 %), puis recristalisé dans le chloroforme.
F 263 Anal. (Calc.) trouv. %C(78,8) 78,5 %H (5,3) 5,1
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3,30 ppm (ABX, J_{AB}=14Hz, J_{AX}=20Hz, J_{BX}=9Hz), $\underline{CH_2}P$ 7,2 ppm (m, aromatiques, 18H)
RMN ^{31}P($CDCl_3$+d_6-DMSO) : 34ppm
Masse : M/e 396 (M^+, 15 %) 241 (100 %)
I.R. : ν P=O 1185 cm-1 (KBr) ν OH 3100 cm^{-1}

Sulfure de benzyl-5 hydroxy-6 phényl-6 dihydro-5,6 phospha-5 phénanthrène 50

Une suspension de 1,58g (4.10^{-3} mole) de 48 dans 100 ml de toluène est portée à reflux avec 1,6g (4.10^{-3}mole) du réactif 44 pendant 3h. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé à sec sous pression réduite et chromatographié (éluant : hexane/éther 1/1). On isole 1,22g (3.10^{-3} mole, 74 %) de produit qui cristallise dans l'éthanol et qui est recristallisé dans le chloroforme.
F : 196
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3,40 ppm (ABX, $J_{AB}=J_{AX}$=14Hz, J_{BX}= 11,5Hz) $\underline{CH_2}P$ 7,10ppm (m, aromatiques)
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : 47 ppm
Masse : M/e 412 (M^+; 7 %) 241 (100 %)
I.R. : νP=S 620 cm-1 (KBr). ν OH 3550 cm^{-1}

Sulfures de benzyl-5 phényl-6 dihydro-5,6 phospha-5 phénanthrènes diastéréoisomères 51 a et 51 b

Une suspension de 1,58g (4.10^{-3} mole) de 48 dans 150 ml de toluène est portée à reflux avec 1,8g (4.10^{-3} mole) de P_4S_{10} pendant 4H. Le mélange réactionnel est alors hydrolysé avec 100 ml d'une solution saturée de carbonate de sodium, la phase organique évaporée à sec et le résidu chromatographié (éluant dichlorométhane). On obtient ainsi 1,43g ($3,6.10^{-3}$ mole, 90 %) d'un solide qui consiste en un mélange de deux sulfures diastéréoisomères dans un rapport approximatif 2/1 comme le montre la RMN du proton. Les deux diastéréoisomères peuvent être séparés par chromatographie sur colonne (éluant : héxane/éther 80/20).

a) F : 144 (MeOH) Anal. (Calc.) trouv. %C (78,8) 78,4 %H (5,3) 5,3
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3,16 ppm (d,A_2X, J_{AX}=13Hz, $\underline{CH_2}P$) 4,13 ppm (d,AX,J=17Hz, $\underline{CH}$ P) 7,2 ppm (m, 18H, aromatiques)

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : 38,2 ppm

Masse : M/e 396 (M^+, 31 %) 273 (5 %) 183 (100 %)

I.R. : ν P=S 620 cm^{-1} (KBr)

b) F: 182 (MeOH)

RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3,16 ppm (ABX, $J_{AB}=J_{AX}=14Hz$ $J_{BX}=10Hz$, $\underline{CH_2}P$)
4,62 ppm (d,AX,J= 20Hz, $\underline{CH}$ P) ; 7,1 ppm (m, 18H, aromatiques)

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : 38,3 ppm

I.R. : νP=S 615 cm^{-1} (KBr)

Benzyl-5 phényl-6 dihydro-5,6 phospha-5 phénanthrènes 56 a et 56 b

A une solution de 600 mg ($1,5.10^{-3}$ mole) de sulfure 51 a dans 50 ml de méthanol, on ajoute un gros excés (environ 25 g) de nickel de Raney et on porte à reflux 2h. On filtre ensuite le mélange réactionnel sur verre fritté n°4, rince à l'éther et évapore à sec sous pression réduite. On recueille ainsi 430 mg ($1,2.10^{-3}$ mole) de phosphine 56 a qui cristallise dans le méthanol.

F : 120 Anal. (Calc.) trouv. %C (85,7) 85,3 %H (5,8) 5,7

RMN ^1H ($CDCl_3$) : 2,65 ppm (d, $\underline{CH_2}$Ph) 4,13 ppm (d, $\underline{CH}$Ph) 7,10 ppm (m, 18H, aromatiqu

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : -27 ppm

Masse : M/c 364 (M^+, 64 %) 273 (100 %)

A partir de 300 mg ($7,5.10^{-4}$ mole) de sulfure 51b on obtient 200 mg ($5,5.10^{-4}$ mole 73 %) de phosphine 56b sous forme d'huile.

RMN ^1H ($CDCl_3$) : 2,68 ppm (d, $\underline{CH_2}$P) 4,26 ppm (d,AX,J=5Hz, $\underline{CH}$P) 7,10 ppm (m, 18H, aromatiques)

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : -31 ppm

Phényl-6 phospha-5 phénanthrène 55

a) Dans une ampoule en verre, on place 400 mg (10^{-3} mole) d'un mélange de sulfures 51 a et 51 b et 400 mg de nickel en poudre. On scelle l'ampoule sous argon et on la place dans un four chauffé à 275°C pendant 24H. Le contenu de l'ampoule est alors sublimé à 120°C /0,1 mm pendant 18H. Le sublimat huileux est repris au méthanol et cristallise (110 mg 4.10^{-4} mole, 40 %)

F : 85 Anal. (Calc.) trouv. %C (83,9) 83,5 %H (4,8) 4,8

RMN ^1H ($CDCl_3$) : 8,73 ppm (m, 1H) 7,35 (m, 12H, aromatiques)

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : 186 ppm

Masse : M/e 272 (M^+, 80 %) 242 (100 %)

b) On place 130mg (5.10^{-4} mole) de phosphine 56 a dans une ampoule scellée et on suit le même mode opératoire que pour a); on obtient 50mg (2.10^{-4}mole, 40%) de 55, qui a le même déplacement chimique du phosphore que celui qui a été obtenu par la méthode a).

Phényl-2 éthyl dichlorophosphine 59[82])

Obtenue comme décrit dans la littérature (170g, 0,82 mole, 66 %) (Litt[82]) 45 %)

Eb : 73-75 / 0,5mm (Litt[82])64-66/0,001 ; 100-102/3mm[115])

n_d^{21} : 1,573 (Litt[115]) n_d^{20} 1,575)

L'impureté à 4,4 ppm dans le spectre de RMN du proton signalée dans la littérature[82]) n'était pas présente dans notre préparation.

Oxyde d'hydroxy-1 phényl-1 phosphindoline 65[82])

Obtenu comme décrit dans la littérature (116g, 0,69 mole, 84 %) (Litt : 75 %)

F : 135 (Litt : 141) Spectre de RMN du proton identique à celui de la littérature.

Oxyde de phényl-1 phosphindoline 58[81,82])

20g (0,12 mole) de 65 sont dessous dans 150 ml de SO Cl_2 (technique Prolabo) et la solution est portée à reflux 30mn, puis évaporée à sec sous pression réduite. Le résidu est dissous dans du toluène sec et réevaporé à sec sous vide (3 fois). L'huile jaune pâle résultante est alors dissoute dans 100 ml de THF et additionnée lentement de 200 ml d'une solution 0,7 M de bromure de phénylmagnésium dans le THF (0,14 mole de magnésien). La solution devient rouge et s'échauffe jusqu'au reflux du THF. On maintient ce reflux pendant 30mn après la fin de l'addition, puis on refroidit à température ambiante, hydrolyse avec une solution concentrée de chlorure d'ammonium, extrait la phase aqueuse au chloroforme, réunit les phases organiques, sèche et évapore à sec sous pression réduite. Le résidu cristallin (26g, 0,11 mole, 95 %, F=101°) est recristallisé dans un mélange cyclohexane/benzène :

F : 106 (litt[82]) 107-108) Spectre de RMN du proton identique à celui décrit dans la littérature[82]).

Oxyde de phényl-1 phosphindole 87[81)]

Une solution de 22,8g (0,1 mole) de 58, 19g (0,105 mole) de N-bromo succinimide et 100 mg de peroxyde de benzoyle dans 500 ml de benzène est portée à ébullition jusqu'à ce que le solvant qui reflue ne soit plus coloré (3h). Le mélange réactionnel est alors refroidi, lavé à l'eau, séché et additionné de 15 ml (0,107 mole) de triéthylamine. On agite et porte progressivement à reflux en 1H, puis après 30mn, refroidit à température ambiante, filtre le précipité, lave le filtrat à l'eau, séche et évapore à sec sous pression réduite. L'huile obtenue est chromatographiée (chloroforme/acétone 7/3). On obtient ainsi 16g (7.10^{-2} mole, 70 %) d'un produit qui cristallise dans l'éther.

F : 92 (Litt.[81)]88)

RMN ^1H ($CDCl_3$, 60MHz) d à 6,06 ; 6,47 ; 6,96 ppm (J=9Hz), protons oléfiniques) 7,2 ppm (9H, aromatiques)

Le produit que nous avons obtenu n'est pas hygroscopique.

Phényl-1 phosphindole 38[81)]

2,26g (10^{-2} mole) d'oxyde 87 sont dissous dans 200 ml de benzène sec. La solution est additionnée de 2 ml (2.10^{-2} mole) de trichlorosilane, puis portée à reflux 1h. La solution est alors hydrolysée lentement avec une solution de Na OH 2N, le solvant est décanté, séché et évaporé à sec sous pression réduite. On obtient ainsi 2,00g ($9,5.10^{-3}$ mole, 95 %) de cristaux blancs.

F : 66 (Litt[81)] 66-68)

RMN ^1H ($CDCl_3$,60MHz) : 6,35 ppm (d, J=7,5Hz, oléfinique)
7,0 ppm (m, aromatique)

RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : -2ppm

Oxyde de benzyl-1 phosphindoline 66

Préparé de façon analogue à 58 avec 63,9g d'acide 65 (0,38 mole), 200 ml de $SO Cl_2$, et 300 ml d'une solution 1,6M de chlorure de benzyl magnésium dans l'éther (0,48 mole). Le produit cristallise en ajoutant de l'éther (60,8g) et en ajoutant de l'hexane aux eaux-mères (14,2g).

Rendement global : 75,0g (0,31 mole, 81 %)

F : 111 (cyclohexane/toluène) Anal. (Calc.) trouv. %C(74,4) 74,1 %H(6,3) 6,2 %P(12,8) 12,6

RMN ^1H ($CDCl_3$) : 2,30 ppm (m, 4H, CH_2-CH_2) 3,25 ppm (d, ^{J}=15Hz, $\underline{CH_2}P$)
7,1 ppm (m, 9H, aromatiques)
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : 59 ppm
Masse : M/e 242 (M^+, 100 %)
I.R. : νP=O 1195 cm^{-1}(KBr)

Oxyde de benzyl-1 phosphindole 67

Obtenu de façon analogue à 87 avec 8,05g ($3,3.10^{-2}$ mole) d'oxyde 66 6,9g ($3,5.10^{-2}$ mole) de NBS, 100 mg de peroxyde de benzoyle dans 200 ml de benzène et 5 ml ($3,6.10^{-2}$ mole) de triéthylamine.
Rendement 6,0g ($2,5.10^{-2}$ mole, 75 %)
F : 107 (cyclohexane/toluène) Anal. (Calc.) trouv. %C(75,0) 74,8 %H(5,4) 5,7 %P(12,9) 12,8
RMN ^1H ($CDCl_3$,60 MHz) : 3,35 ppm (d, ^{J}=14Hz, $\underline{CH_2}P$) d à 5,93, 6,35, 6,70 ppm (^{J}=11Hz, oléfiniques) 7,05 ppm (aromatiques)
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : 46 ppm
Masse : M/e 240 (M^+, 100 %)
I.R. : νP=O 1195 cm^{-1} (KBr)

Benzyl-1 phosphindole 64

Obtenu de façon analogue à 38 à partir de 1,0g (4.10^{-3} mole d'oxyde 67 1 ml (10^{-2} mole) de trichlorosilane dans 50 ml de benzène.
Rendement 0,88g ($3,9.10^{-3}$ mole, 97 %) de 64 sous forme d'une huile incolore, très sensible à l'air.
RMN ^1H ($CDCl_3$, 60MHz) 2,98 ppm (s, $\underline{CH_2}P$) d à 6,28 ppm (oléfinique, ^{J}=7,5 Hz) 7,0 ppm (m, aromatique)
RMN ^{31}P : -3 ppm
caractérisé sous forme de sulfure par réaction avec un excés de soufre dans le benzène à reflux (80 %)
F : 103 (Et_2O) Anal. (Calc.) trouv. %C(70,3) 69,7 %H(5,1) 5,0
RMN ^1H ($CDCl_3$, 60MHz) : 2,92 ppm (d, ^{J}=14Hz, $\underline{CH_2}P$) d à 6,00, 6,49, 6,73 ppm (^{J}=9Hz, oléfinique) 7,2 ppm (aromatiques)
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : 52,5 ppm
Masse : M/e 256 (M^+, 100 %)
I.R. : νP=S 640 cm^{-1} (KBr)

Oxyde d'hydroxy-1 phényl-1 benzyl-2 dihydro-1,2 isophosphinoline 68 b

4,8g (2.10^{-2} mole) d'oxyde 67 sont réduits comme décrit ci-dessus avec 4 ml (4.10^{-2} mole) de trichlorosilane. La phosphine 64 brute ainsi obtenue est immédiatement dissoute dans 200 ml d'éther, et cette solution est additionnée de 4 ml (4.10^{-2} mole) de chlorure de benzoyle. Le mélange est agité pendant 1h30mn puis hydrolysé avec 100 ml d'eau distillée et agité pendant 2H supplémentaires au cours desquelles on observe la formation progressive d'un précipité blanc. Ce précipité (3,0g) est essoré, la phase éthérée évaporée à sec sous vide et additionnée d'acétate d'éthyle,0,15g de précipité est filtré, et le filtrat est chromatographié (acétate d'éthyle) et donne encore 0,6g de produit.
Rendement global : 3,75g ($1,1.10^{-2}$ mole, 54 %)
F : 180 (AcOEt) Anal. (Calc.) trouv. %C(76,3) 76,6 %H(5,5) 5,6 %P(9,0) 8,9
RMN ^1H (250MHz, $CDCl_3$) 3,1 ppm (d, J=14Hz, CH_2Ph) 5,50 ppm (dd, J_{H-H}=12Hz, J_{H-P}=10Hz, 1H oléfinique) 6,70 ppm (dd, J_{H-P}=35Hz, 1H oléfinique)
7,0 ppm (14H, aromatiques)
RMN ^{31}P ($CDCl_3$ +d_6-DMSO) : 33 ppm
Masse : M/e 346 (M^+, 33 %) 191(100 %)
I.R. : ν P=O 1170 cm^{-1} ν OH 3100 cm^{-1}

Sulfures de phényl-1 benzyl-2 dihydro-1,2 isophosphinoline 71 b et 72 b

Une solution de 1,56g ($4,5.10^{-3}$ mole) d'oxyde 68 b et 2,0g ($4,5.10^{-3}$ mole) de P_4S_{10} dans 200 ml de toluène est chauffée à reflux pendant 1h, puis refroidie à température ambiante et hydrolysée avec une solution saturée de carbonate de potassium La phase organique est évaporée à sec sous pression réduite et chromatographiée (hexane/éther 1/1). On obtient 0,75g ($2,2.10^{-3}$ mole 48 %) d'un produit semi-cristallin qui consite en un mélange 1/1 des sulfures 71 b et 72 b, comme le montre la RMN du proton.
Le diastéréoisomère le moins soluble est recristallisé dans l'acétate d'éthyle.
F : 192° Anal. (Calc.) trouv. %C(76,3) 76,2 %H(5,5) 5,7 %P(9,0) 8,8 %S(9,3) 9,3
RMN ^1H ($CDCl_3$) : 3,20 ppm (d, J=14Hz, CH_2Ph) 4,30 ppm (d, J=14Hz, CHPh) 5,80 ppm (dd, J_{HH}=11Hz, J_{HP}=17Hz, 1H oléfinique)
7,0 ppm (m, aromatique + 1H oléfinique)
RMN ^{31}P($CDCl_3$) : 30 ppm
Masse : M/e 346 (M^+, 60 %) 255 (100 %)

L'autre diastéréoisomère a les caractéristiques suivantes :

RMN ^1H : 2,84 ppm (d, J=13Hz, $\underline{CH_2}Ph$) 4,65 ppm (d, J=17Hz, $\underline{CH}Ph$)
5,81 ppm (dd, J_{HH}=11Hz, J_{HP}=17Hz, 1H oléfinique)
7,0 ppm (m, aromatique + 1H oléfinique)
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) : 27 ppm

Phényl-1 isophosphinoline 73

0,7g ($2,1.10^{-3}$ mole) d'un mélange de sulfures 71 b et 72 b sont placés dans le fond d'un tube à boules avec 1,2g de nickel en poudre, et le mélange réactionnel est chauffé dans un four tubulaire à 225° pendant 16h. Le résidu est ensuite distillé de boule à boule à 200° / 0,1mm : on obtient ainsi, 0,25g ($1,1.10^{-3}$ mole, 52 %) de 73 sous forme d'une huile jaune.
RMN ^1H ($CDCl_3$) 7,40 ppm (m, aromatiques) 8,38 ppm (ABX, J_{AB}=11Hz, J_{AX}=9,3Hz, H_β 8,41 ppm (ABX, J_{BX}=40,1 Hz, H_α)
RMN ^{31}P ($CDCl_3$) 188 ppm
Masse : M/e 222 (M^+, 100 %)
Pureté vérifiée par CCM (hexane) et par CPV : Tr = 41mm (SE 30, gaz vecteur azote, 15 ml. mn^{-1}, T=160°)

Complexes σ phosphorine-manganèse. Mode opératoire général

Dans un réacteur de photolyse on dissout le cymantrène ou le méthyl cymantrène en solution dans 250 ml de THF. On irradie 1h à température ambiante avec une lampe à vapeur de mercure moyenne pression de 100W. On coupe alors l'irradiation et ajoute la phosphorine. Après 1h d'agitation, le mélange réactionnel est évaporé à sec et chromatographié (hexane/benzène 80/20).

(η^5 cyclopentadiényl) (η^2 triphényl-2,4,6 phosphorine) manganèse dicarbonyle 75 a

Avec 410 mg (2.10^{-3} mole) de cymantrène, 650 mg (2.10^{-3} mole) de 2, on obtient 690 mg ($1,4.10^{-3}$ mole, 69 %) de cristaux rouge vif.
F : 175-176 déc. Anal. (Calc.) trouv. %C(72,0) 72,2 %H(4,4) 4,7 %P(6,2) 6,3
I.R., RMN : voir tableau 1
Masse : M/e 500 (M^+ 6 %) 444 (M-2CO, 100 %) 324 (L^+, 44 %) 120 ($CpMn^+$, 75 %)

(η^5 méthyl cyclopentadiényl) (η^2 triphényl-2,4,6 phosphorine) manganèse dicarbonyle 75 b

Avec 1,95g (9.10^{-3} mole) de méthylcymantrène, 1,48g ($4,5\ 10^{-3}$ mole) de 2, on obtient 1,67g ($3,2.10^{-3}$ mole, 72 %) d'une huile rouge foncé
Anal. (Calc.) trouv. %C(72,4) 71,7 %H(4,7) 5,0 %P(6,0) 5,9
I.R., RMN : voir tableau 1
Masse : M/e 514 (M^+, 17 %) 458 (M-2CO, 100 %) 324 (L^+, 75 %) 134 ($MeCpM_n^+$, 75 %)

(η^5 cyclopentadiényl) (η^2 phényl-2 diméthyl-4,5 phosphorine) manganèse dicarbonyle 76 a

Avec 300 mg ($1,47.10^{-3}$ mole) de cymantrène et 200 mg (10^{-3} mole) de 18, on obtient 260 mg ($6,9.10^{-4}$ mole, 69 %) de cristaux rouge foncé
F : 138-139 Anal. (Calc.) trouv. %C(63,8) 63,9 %H(4,8) 5,0 %P(8,2) 8,2
I.R., RMN : voir tableau 1
Masse : M/e 376 (M^+, 17 %) 320 (M-2CO, 100 %) 200 (L^+, 17 %) 120 ($CpMn^+$, 75 %)

(η^5 méthylcyclopentadiényl) (η^2 phényl-2 diméthyl-4,5 phosphorine) manganèse dicarbonyle 76 b

Avec 300 mg ($1,37.10^{-3}$ mole) de méthylcymantrène, 200 mg (10^{-3} mole) de 18, on obtient 260 mg ($6,7.10^{-4}$ mole, 67 %) d'une huile orange foncé
I.R., RMN : voir tableau 1
Masse : M/e 390 (M^+, 10 %) 334 (M-2CO, 73 %) 134 ($MeCpM_n^+$, 100 %)

(η^5 cyclopentadiényl) (η^6 1-6 triphényl-2,4,6 phosphorine) manganèse 77

Dans un réacteur de photolyse d'un litre, on dissout 1,0g (2.10^{-3} mole) de complexe σ 75 a dans un litre de cyclohexane et on irradie aux U.V pendant 5h30mn, temps au bout duquel 75 a a totalement disparu (vérifié par C.C.M). La solution est alors filtrée, le filtrat évaporé à sec sous pression réduite à 20°C et chromatographié (hexane / benzène 80/20). L'éluat est évaporé à sec sous pression réduite et cristallise en ajoutant du pentane (cristaux rouge vif, 160 mg, $3,6.10^{-4}$ mole, 18 %)
F 145-150 (déc) Anal. (Calc.) trouv. %C(75,7) 75,7 %H(5,0) 5,1 %P(7,0) 7,1
RMN : voir tableau 1
Masse : M/e 444 (M^+, 2 %) 324 (L^+, 70 %) 120 ($CpMn^+$, 100 %)

Photolyse de 76 a

200 mg de 76 a sont dissous dans 250 ml de cyclohexane et cette solution est irradiée pendant 2H, temps au bout duquel 76 a totalement disparu. Le mélange réactionnel est évaporé à sec sous pression réduite et chromatographié (hexane/benzène 80/20) la fraction de tête contient un mélange de 18 et de 79 (voir texte). La fraction de queue contient un complexe σ de structure 80.
Masse : M/e 548 (M^+, 3 %) 520 (M-CO, 1 %) 320 (M-CO-L, 100 %) 200 (L, 80 %)
I.R. : voir texte

μ (1-6 η) (1-1 η) (phényl-2 diméthyl-4,5 phosphorine) bis (η^5-méthyl cyclopentadiényl dimanganèse dicarbonyle 82

550 mg de méthyl cymantrène sont photolysés en solution dans 250 ml de THF pendant 1h, puis on ajoute 250 mg de phosphorine 18 et on porte à reflux pendant 1h. Le mélange réactionnel est évaporé à sec sous vide et chromatographié. Cette dernière opération est effectuée dans une boite à gants sous argon. La première fraction (hexane) contient un produit jaune non identifié en quantité très faible. La deuxième fraction (hexane/benzène 90/10) contient 220 mg (50 %) de 76 b. La troisième fraction (hexane/benzène 80/20) contient 82 (huile rouge)
I.R., RMN : voir tableau I
Masse : M/e 524 (M^+, 2 %) 468 (M-2 CO, 3 %) 334 ($MeCpMnL^+$, 100 %) 134 ($MeCpMn^+$, 50 %)

La dernière fraction (benzène) correspond sans doute a un complexe σ 81 :
Masse : M/e 562 (M^+, 4 %) 534 (M-CO, 1 %) 334 ($MeCpMnL^+$, 100 %)
200 (L^+, 80 %) 134 ($MeCpMn^+$, 20 %)

μ (1-6 η) (1-1 η) (phényl-2 diméthyl-4,5 phosphorine) dichrome octacarbonyle 83

0,2g (10^{-3} mole) de phosphorine 18 et 0,44g (2.10^{-3} mole) de $Cr(CO)_6$ sont placés dans un mélange de 1 ml de THF et de 15 ml d'éther dibutylique sec et déperoxydé par passage sur colonne d'alumine. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 16h sous atmosphère statique d'argon, puis évaporé à sec sous pression réduite. Le récipient est transféré dans une boite à gants sous atmosphère d'argon. Le résidu est dissous dans un minimum de dichlorométhane et 2g de gel de silice sont ajoutés à la solution. Le dichlorométhane est chassé sous vide

et la poudre résultante est placée en haut d'une colonne de silicagel, préparée à l'hexane. Une bande orangée est éluée avec un mélange hexane/benzène 80/20. L'éluat est évaporé à sec sous pression réduite (0,25g, $4,7.10^{-4}$ mole, 47 %)

RMN ^1H (C_6D_6): 2,28 ppm (s, CH_3) 2,54 ppm (s, CH_3) 4,50 ppm
(d, J=25Hz, Hα) 5,57 ppm (d, J=14Hz, Hβ)
7,4 ppm (m, 5H, aromatiques)

RMN ^{31}P (C_6D_6): 96 ppm

I.R. νC=O : 2075 cm^{-1} (f) 1985 cm^{-}(tf) 1965(tf) 1925 (faible) ($CHCl_3$)

μ (1,2,3,4a,8aη) (2,2η) (phényl-1 isophosphinoline)dichrome octacarbonyle 84

Préparé et isolé comme ci-dessus avec 0,22g (10^{-3} mole) d'isophosphinoline 73 et 0,44g (2.10^{-3} mole) de chrome hexacarbonyle. Rendement 0,34g ($6,2.10^{-4}$ mole 62 %)

F : déc. 150 (pentane) Anal. (calc.) tr %C (50,2) 50,1 %H (2,0) 2,0 %P (5,6) 5,7 % Cr (18,9) 18,9

RMN ^1H; 4,47 ppm (dd, J_{HH} = 9,5Hz, J_{Hp}=25Hz, Hα) 6,42 ppm (dd, J_{Hp}=17Hz, Hβ) 7,4 ppm (aromatiques)

RMN ^{31}P : 103 ppm (C_6D_6)

Masse : M/e 550 (M^+, 20 %) 414 (M-Cr(CO)$_3$ =M', 26 %) 386 (M'-CO, 16 %)
358 (M'-2 CO, 20 %) 330 (M'-3 CO, 25 %) 302 (M'-4 CO, 6 %)
274 (M'-5 CO, 100 %) 222 (L, 5 %)

I.R. ν C=O 2075 (f) 1985 (tf) 1965 (tf) 1920 (ép.) ($CHCl_3$)

Phosphindolyllithium 88

A 420 mg (2.10^{-3} mole) de phosphindole 38 en solution dans 5 ml de THF, on ajoute 50 mg ($7,1.10^{-3}$ mole) de lithium fraichement martelé. La solution devient progressivement rouge foncé. Après 16h à température ambiante, la solution est filtrée et transférée dans un tube de RMN et le spectre de RMN du phosphore est mesuré : on constate un pic unique à 40 ppm.

Sulfure de butyl-1 phosphindole 92

A une solution de phosphindolyllithium préparée comme ci-dessus, on ajoute 90 mg ($6,6.10^{-4}$ mole) de chlorure d'aluminium, puis, après 30mn d'agitation, 0,22 ml (0,27g, 2.10^{-3} mole) de bromure de n-butyle et après encore 30mn, 64 mg (2.10^{-3}

mole) de soufre. Après 15 mn d'agitation, le mélange réactionnel est rapidement passé à travers une courte colonne de gel de silice, évaporé à sec et chromatographié (toluène). On obtient ainsi 300 mg ($1,3.10^{-3}$ mole, 67 %) de sulfure 92, qui est distillé dans un four tubulaire

Eb : 125-130 / 0,1 mm. Anal (Calc.) tr %C (64,9) 66,0 %H (6,8) 6,9

RMN ^1H : m à 0,9 ; 1,4 ; 2,0 ppm (CH_2 CH_2 CH_2 CH_3) d à 6,05 ; 6,55 ; 6,88 ppm (^{J}=8Hz, oléfiniques) 7,30 ppm (aromatiques)

RMN ^{31}P : 51 ppm

Masse : M/e 222 (M^+, 100 %)

I.R. ν P=S 645 cm^{-1} (huile pure)

Tertiobutyl-1 phosphindole 94

A 2,10g (10^{-2} mole) de phosphindole 38 dessous dans 100 ml d'hexane sec, on ajoute 1,6 ml de tétraméthylethylène diamine (10^{-2} mole) puis 7,5 ml d'une solution 1,46M de tertiobutyllithium dans l'hexane ($1,1.10^{-2}$ mole). Après 10 mn d'agitation, la solution est hydrolysée puis neutralisée avec une solution d'acide chlorhydrique 2N, décantée, évaporée à sec et chromatographiée (hexane/benzène 90/10). On obtient ainsi 1,20g ($6,3.10^{-3}$ mole, 63 %) de cristaux blancs qui sont purifiés par sublimation à température ambiante sous 0,1mm.

F : 29-30 Anal. (Calc.) trouv. %C (75,8) 75,9 %H (7,9) 7,9 %P (16,3) 16,3

RMN ^1H : 1,07 ppm (d, J=13Hz $(CH_3)_3C$-P) d à 6,48 ; 7,11 ppm (J=8Hz, oléfiniques) 7,50 (aromatiques)

RMN ^{31}P : 23,5 ppm

Masse : M/e 190 (M^+, 30 %) 134 (100 %)

Oxyde de phényl-1 dibromo-2,3 dihydro-2,3 phosphindole 95

A 1,88g ($8,3.10^{-3}$ mole) d'oxyde 87 en solution dans 50 ml de benzène on ajoute 0,5 ml (excès) de brome en solution dans 20 ml de benzène, on agite 1h, puis on lave le mélange réactionnel avec une solution de métabisulfite de sodium jusqu'à décoloration de la phase benzènique, puis à l'eau et avec une solution très diluée de permanganate de potassium. On évapore à sec sous pression réduite et on obtient 3,01g ($7,8.10^{-3}$ mole, 94 %) de dérivé dibromé 95 qui est recristallisé dans le toluène (manipulation effectuée à l'air libre)

F : 185 déc

RMN ^1H : 4,55 ppm (dd, J_{Hp}=1Hz, J_{HH}=6Hz) 5,84 ppm (t, $J_{HH}=J_{HP}$=6Hz) 7,3 (m, 9H aromatiques)

RMN ^{31}P : 34,7 ppm

Masse : M/e 384, 386, 388 (1/2/1, M^+, 100 %)

I.R. νP=O 1205 cm^{-1} (KBr)

Oxyde de phényl-1 bromo-3 phosphindole 96 et oxyde de phényl-1 bromo-2 phosphindole 97

A une solution de 2,58g ($6,7.10^{-3}$ mole) de dérivé dibromé 95 dans 70 ml de benzène, on ajoute 10 ml (gros excès) de triéthylamine et on chauffe progressivement à reflux pendant 8h. On refroidit ensuite à température ambiante, filtre le précipité, évapore à sec sous pression réduite et chromatographie (acetate d'éthyle/toluène 20/80). La première fraction éluée correspond au dérivé α-bromo 97 (1,30g, $4,3.10^{-3}$ mole, 64 %)

F : 153 (cyclohexane/toluène) Anal. (Calc.) trouv. %C (55,1) 55,2 %H (3,3) 3,3 %P (10,2) 9,7 %Br (26,2) 25,9

RMN ^1H : 7,3 (m, aromatique) 7,33 (d, J=30Hz, CH-CBr)

RMN ^{31}P : 31,5 ppm

Masse : M/e 304/306 (1/1, M^+, 100 %)

La deuxième fraction éluée correspond au dérivé β-bromo 96 (0,26g, $8,5.10^{-4}$ mole, 13%)

F : 132 (cyclohexane-toluène) Anal. (Calc.) trouv. %C (55,1) 54,7 %H (3,3) 3,6 %P (10,2) 9,8 %Br (26,2) 26,8

RMN ^1H : 7,40 (m, 9H, aromatique) 6,65 (d, J=20Hz, CH-P)

RMN ^{31}P : 32,3 ppm (pic large)

Masse : M/e 304/306 (1/1, M^+, 100 %)

I.R. νP=O 1200 cm^{-1} (KBr)

Réaction de l'oxyde de phosphindoline 56 avec un excès de N-bromo succinimide

A 0,57g ($2,5.10^{-3}$ mole) d'oxyde 56 en solution dans 50 ml de benzène on ajoute 2,0g ($1,1.10^{-2}$ mole) de N-bromo succinimide avec 100 mg de peroxyde de benzoyle et on porte à reflux pendant 16h. Après refroidissement à température ambiante, on traite la solution avec 5 ml (excès) de triéthylamine et porte à

reflux 1h. Après refroidissement à température ambiante, on lave le mélange réactionnel à l'eau, sèche, évapore à sec sous vide et chromatographie. On récupère 0,16g ($5,2.10^{-4}$ mole, 21 %) de dérivé bromé 96, puis, dans les fractions suivantes, 0,23g (10^{-3} mole, 41 %) d'oxyde 87. Les caractéristiques physiques (RMN^{1}H, CCM) de 87 et 96 ainsi obtenues sont identiques avec celles de produits provenant des préparations décrites précédemment.

Réaction du phosphindolyl lithium 88 avec le chlorure ferreux

A une solution filtrée de lithien 88 préparé comme décrit plus haut avec 2,10g (10^{-2} mole) de 38 dans 35 ml de THF, on ajoute 400 mg (3.10^{-3} mole) de chlorure d'aluminium, puis 650 mg ($5,1.10^{-3}$ mole) de chlorure ferreux. Le mélange devient sombre et il se dépose un solide noir insoluble dans tous les solvants organiques courants. Un chromatogramme sur plaque de la phase organique incolore ne montre qu'une tache qui ne migre pas dans un mélange acétate d'éthyle-méthanol 90/10.

(1,2,3,3a,7aη) phosphindolyl manganèse tricarbonyle 100

A une solution de 1,05g (5.10^{-3} mole de phosphindole 38 dans 50 ml de xylène, on ajoute 1,95g (5.10^{-3} mole) de dimanganèse décacarbonyle et on porte cette solution à 150°C en 20mn. Après 16h à cette température, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante, filtré, évaporé à sec sous pression réduite et chromatographié (hexane). L'éluat est évaporé à sec et l'huile résultante jaune cristallise en grattant avec une spatule. On obtient ainsi 0,25g (9.10^{-4} mole, 18 %) de complexe 100 qui est sublimé à température ambiante, sous 0,1mm.

F : 45 Anal. (Calc.) trouv. %C (48,5) 48,7 %H (2,2) 2,1 %P (11,4) 11,8 %Mn (20,2) 19,9

RMN^{1}H (80MHz, C_6D_6) : 4,99 ppm (dd, J_{HH}=4,9Hz, J_{HP}=35,9Hz, H_2) 6,19 ppm (ddd, J_{HH}=4,9Hz, J_{HP}=4,2Hz, J_{HH} =0,7Hz, H_3) m à 7,79 ; 7,55 ; 7,10 ppm (4H, aromatiques)

RMN^{31}P (C_6D_6) -54,7 ppm

Masse : M/e 272 (M^+, 22 %) 244 (M-CO, 14 %) 216 (M-2 CO, 25 %) 188 (M-3 CO, 100 %) 133 (L, 20 %)

I.R. νC=O 2020, 1960, 1950 cm^{-1} (nujol)

Essai d'acétylation de 100

A 100 mg ($3,7.10^{-4}$ mole) de complexe 100 en solution dans 5 ml de dichlorométhane, on ajoute 150 mg de chlorure d'aluminium et 0,2 ml de chlorure d'acétyle et on porte à reflux pendant 8h. Un spectre de RMN du phosphore de la solution hydrolysée ne montre que la présence du produit de départ.

(η^2 1-1) (tertiobutyl-1 phosphindole) dimanganèse nonacarbonyle 102

480 mg ($2,5.10^{-3}$ mole) de phosphindole 94 et 980 mg ($2,5.10^{-3}$ mole) de dimanganèse décacarbonyle sont portés à reflux dans 30 ml de xylène pendant 3H. Le mélange réactionnel est alors évaporé à sec sous pression réduite et chromatographié (hexane/benzène 80/20) on obtient ainsi 1,05g ($1,9.10^{-3}$ mole, 76 %) de complexe 102 qui est recristalisé dans le benzène.

F : 150 déc Anal. (Calc.) tr %C (45,6) 45,7 %H (2,7) 2,7 %P (5,6) 5,6 % Mn (19,9) 20,0

RMN ^{1}H (80MHz), 1,19 ppm (d, J=16Hz $(CH_3)_3$C-P) d à 6,43 ; 6,95 ; 7,13 ppm (aromatiques J=8Hz) 7,50 ppm (m, aromatiques)

RMN ^{31}P : 92,5 ppm

Masse : M/e 552 (M^+, 3 %) 440 (M-4 CO, 20 %) 412 (M-5 CO, 30 %) 357 (M-Mn $(CO)_5$ = M', 72 %) 329 (M'-CO, 30 %) 300 (M'-$(CH_3)_3$C= M'', 24 %) 273 (M'-2 CO, 18 %) 245 (M'-3 CO) 244 (M''-2 CO, 42 %) 188 (M''-3 CO, 60 %) 133 (M''-3 CO-Mn, 100 %)

I.R. ν C=O 2080 (f) 2005 (m) 1995 (tf) 1965 (m) 1935 (m) cm^{-1} (nujol)

Un chauffage plus prolongé n'aboutit pas à la formation de 100 et 102 est alors obtenu avec un rendement inférieur.

μ_3-(phosphindolyl) μ_3 bromo diamanganèse octocarbonyle 103 et bis(μ_3 - phosphindolyl) dimanganèse octacarbonyle 104

A une solution de phoshindolyllithium préparée comme décrit précédemment avec 420 mg (2.10^{-3} mole) de phosphindole 38, on ajoute 90 mg ($6,6.10^{-3}$ mole) de chlorure d'aluminium, puis 440 mg ($1,6.10^{-3}$ mole, défaut) de bromomanganèse pentacarbonyle. Après 1h d'agitation, le mélange réactionnel est évaporé à sec sous vide et chromatographié (hexane-benzène 80/20). Un mélange de 103 et 104 est obtenu (120 mg) le résidu est agité avec du pentane, puis décanté (2 fois), le

pentane est évaporé à sec puis le résidu est de nouveau repris au pentane (1 fois) puis filtré, concentré sous courant d'argon et refroidi à -78°C. Des cristaux rouges de 103 se déposent, qui sont séchés sous vide.

F : 146 déc

Anal : trouvé % 36,3 ; 36,3 %H 1,7 ; 1,7 %P 5,4 ; 5,5 ; 5,6 Mn% 19,3 ; 19,3 19,7

calculé : %C 35,1 %H 1,1 %P 5,7 %Mn 20,1

calculé avec 0,25 pentane : %C 36,6 %H 1,6 %P 5,5 %Mn 19,5

RMN ^{1}H : d à 7,10 ; 8,05 ppm (J=7Hz, oléfinique) 7,52 (m, 4H, aromatique + oléfinique) 8,70 (m, 1H aromatique)

RMN ^{31}P : -36 ppm

Masse : M/e 546/548 (M^+, 3 %) 518/520 (M-CO, 1 %) 462/464 (M-3 CO, 12 %) 434/436 (M-4 CO, 48 %) 406/408 (M-5 CO, 5 %) 378/380 (M-6 CO, 9 %) 350/352 (M-7 CO, 13 %) 322/324 (M-8 CO 70 %) 272 ($LMn(CO)_3$ =M' 8%) 267/269 (M-8 CO-Mn, 13 %) 244 (M'-CO, 8 %) 216 (M'-2 CO, 15 %) 188 (M'-3 CO, 100 %) 133 (L, 41 %)

I.R. C=O 1985 (f) 2005 (tf) 2070 (f) 2095 (m) ($CHCl_3$)

Le résidu lavé au pentane est séché sous vide : des cristaux jaunes de 104 sont obtenus.

F : 250 déc Anal. (Calc.) tr %C (48,0) 48,0 %H (2,0) 2,2 %P (10,3) 9,9

RMN ^{1}H ($CDCl_3$) : d a 7,30 ; 8,09 ppm (J=7Hz oléfiniques) 7,50 (m, aromatiques) 8,56 (m, aromatique) spectre mal résolu.

RMN ^{31}P pas de signal visible à température ambiante sans doute à cause du moment quadrupolaire du manganèse et de la faible solubilité du produit.

Masse : M/e 600 (M^+, 10 %) 572 (M-CO,28 %) 488 (M-4 CO, 22 %) 460 (M-5 CO, 22 %) 432 (M-6 CO, 3 %) 376 (M-8 CO, 100 %) 321 (M-8 CO-Mn, 67 %) 272 (LMn (CO) =M', 2 %) 244 (M'-CO, 4 %) 216 (M'-3 CO, 3 %) 188(LMn, 89 %) 133 (L, 28 %)

I.R. ν C=O 1980 (f) 1995 (ép) 2050 (f)

BIBLIOGRAPHIE

1) G. Becker, G. Gresser et W. Uhl, Z. Naturforsch. B (1981) 36 16

2) K. Dimroth et P. Hoffmann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1964) 3 384

3) R.A. Allmann, Chem. Ber. (1966) 99 1332

4) G. Märkl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1966) 5 846

5) N.I. Shvetsov-Shilovskii, N.P. Ignatova, R.G. Bobkova, V.Y. Manyukhina, et N.N. Melnikov, Zh. Obshch. Khim . (1972) 42 1939 ; A.Schmidpeter, J. Luber et H. Tautz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1977) 16 546

6) K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme et H. Meyer,Tetrahedron Lett. (1978) 441

7) C. Malavaud, M.T. Boisdon, Y. Charbonnel et J. Barrans , Tetrahedron Lett. (1979) 447

8) Y. Charbonnel et J. Barrans, C.R. Acad. Sci (1974) 278C 355

9) O.J. Scherer et W. Glässel, Chem. Ber. (1977) 110 3874

10) T.C. Kleebach, R. Lourens et F. Bickelhaupt, J. Amer. Chem. Soc. (1978) 100 4886

11) E. Fluck, Topics in Phosphorus Chemistry (1980) 10 193

12) G. De Lauzon, F. Mathey et M. Simalty, J. Organometal. Chem. (1978) 156 C_{33}

13) F. Mathey, Tetrahedron Lett. (1976) 4155

14) G. Märkl, F. Lieb et A. Merz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1967) 6 458

15) G. Märkl, F. Lieb et A. Merz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1967) 6 944

16) A.J. Ashe III, J. Amer. Chem. Soc. (1971) 93 3293

17) A.J. Ashe III, et W.T. Chan, Tetrahedron Lett. (1975) 2749

18) A.J. Ashe III, W.T. Chan et E. Perozzi, Tetrahedron Lett. (1975) 1083

19) Voir p. ex. P.A. Ben-Efraïm et F. Sondheimer, Tetrahedron (1969) 25 2823

20) G. Märkl et F. Kneidl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1973) 12 931

21) G. Märkl et D. Matthes, Tetrahedron Lett. (1974) 4381

22) G. Märkl, G. Adolin, F. Kees et G. Zander, Tetrahedron Lett. (1977) 3445

23) G. Märkl et K.H. Heier, Angew, Chem. Int. Ed. Engl. (1972) 11 1017

24) F. Mathey, Tetrahedron Lett. (1979) 1753

25) P. De Koe, R. Van Veen et F. Bickelhaupt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl (1968) 7 465

26) H.G. De Graaf et F. Bickelhaupt, Tetrahedron (1975) 31 1097

27) P. De Koe et F. Bickelhaupt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1967) 6 567

28) P. De Koe et F. Bickelhaupt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1968) 7 889

29) W. Fisher, E. Hellner, A. Chatzikadis et K. Dimroth, Tetrahedron Lett. (1968) 6222

30) J.C.J. Bart etJ.J. Daly, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1968) 7 811

31) C.T. Wong et L.S. Bartell, J. Chem. Phys (1974) 61 2840

32) A.J. Ashe III, F. Burger, Y.M. El Sheik, E. Heilbronner,J.P. Maier et J.F. Muller, Helv. Chim. Act. (1976) 59 1944

33) W. Schäfer, A. Schweig, H. Vermer, F. Bickelhaupt et H.G. De Graaf, J. Electro Spectrosc. Relat. Phenom. (1975) 6 91

34) D.T. Clark, et I.W. Scanlan, J. Chem. Soc. Faraday 2 (1974) 70 1222

35) W. Von Niessen, G.H.F. Diercksenet L.S. Cederbaum, Chem. Phys. (1975) 10 345

36) M.H. Palmer, R.H. Findlay, W. Moyes et A.J. Gaskell, J. Chem. Soc. Perkin 2 (1975) 841

37) A.J. Ashe III, R.R. Sharp et J.W. Tolan, J. Amer. Chem. Soc. (1976) 98 5451

38) K. Dimroth, Fortsch. Chem. Forsch. (1973) 38 1, réf. 47

39) A.J. Ashe III, Acc. Chem. Res (1978) 11 153, réf. 39

40) A.J. Ashe III, M.K. Bahl, K.D. Bomben, W.T. Chan, J.K. Gimzewski, P.G.Sitton et T.D. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. (1979) 101 1764

41) H.P. Hopkins, Jr. H.S. Rhee, C.T. Sears, K.C. Nainan et W.H Thompson, Inorg. Chem. (1977) 16 2884

42) H. Oehling et A. Schweig, Phosphorus (1971) 1 203

43) A.J. Ashe III, W.T. Chan, T.W. Smith, et K.M. Taba, J. Org. Chem. (1981) 46 881

44) K. Dimroth, K. Vogel, W. Mach, et U. Schoeler, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1968) 7 371

45) H. Kanter, W. Mach et K. Dimroth, Chem. Ber. (1977) 110 395

46) G. Märkl, Lectures in heterocyclic chemistry (1972) 1 S-69

72) D.G. Smith et D.J.H. Smith, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1975) 459

73) R.G. Micetich, TetrahedronLett. (1976) 971

74) B.S. Pedersen, S. Schelbye, N.H. Nielson et S-O Lawesson, Bull. Soc. Chim. Belges (1978) 87 223

75) H. Hoffmann, Chem. Ber. (1962) 95 2563

76) B.R. Ezzel et L.F. Freedman, J. Org. Chem. (1969) 34 1777

77) K. Dimroth, loc cit. (réf. 38) p138

78) Id., ibid. p23, note f

79) A.N. Hughes dans New Trends in Heterocyclic Chemistry Elsevier 1979, p216

80) M.D. Rausch et L.P. Kleeman, J. Amer. Chem. Soc. (1967) 89 5732

81) T.H. Chan et L.T.L. Wong, Canad. J. Chem. (1971) 49 530

82) D.J. Collins, L.E. Rawley et J.M Swan, Austr. J. Chem. (1974) 27 831

83) M. El-Deek, G.D.Mc Donell, S.D. Ventanaramu et K.D. Berlin, J. Org. Chem. (1976) 41 1403

84) D.G. Holah, A.N Hughes et D. Kleemola, J. Heterocyclic.Chem (1977) 14 705

85) C.C. Santini, J. Fischer, F. Mathey et A. Mitschler, J. Amer. Chem. Soc. (1980) 102 2519

86) A.M. Aguiar et D. Daigle, J. Org. Chem. (1965) 30 3527

87) E.O. Fischer et M. Herberhold, Experientia suppl. (1964) 9 259

88) A.G. Ginsburg, B.D. Lavrukhin, V.N. Setkina et P.O. Okulevitch, Zh. Obshch. Khim (1972) 42 514 ; CA (1972) 77 81860

89) T.H. Coffield, V. Sandel et R.D. Closson, J. Amer. Chem. Soc. (1957) 79 5826

90) R.G. Denning et R.A.D. Wentworth, J. Amer. Chem. Soc. (1966) 88 4619

91) E.O. Fischer et S. Breitschaft, Chem. Ber. (1966) 99 2213

92) A.F. Berndt et R.E. Marsch, Acta. Cryst. (1963) 16 118

93) H. Vahrenkamp et H. Nöth, Chem. Ber. (1972) 105 1148

94) G. De Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey et A. Mitschler, J. Amer. Chem. Soc. (1980) 102 994

95) H. Vahrenkamp et H. Nöth, Chem. Ber. (1973) 106 2277

47) J.C. Colburn, Ph.D. Thesis , University of Michigan, 1978

48) T.W. Smith, Ph.D. Thesis, University of Michigan, 1977

49) G. Märkl, F. Lieb et A. Merz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl (1967) 6 87

50) A.J. Ashe III et T.W. Smith, Tetrahedron Lett. (1977) 407

51) G. Märkl, Phosphorus and Sulfur (1977) 3 77

52) R.M. Acheson, Adv. Heterocyclic. Chem. (1963) 1 125

53) G. Märkl et F. Lieb, Angew. Chem. Int. Ed. Engl (1968) 7 733

54) A.J. Ashe III et M.D. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. (1972) 94 7596

55) G. Märkl et K.H. Heier, Tetrahedron Lett. (1974) 4369

56) T.C Kleebach, L.A. Turkenburg et F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. (1978) 1099

57) W. Hieber et F. Mühlbauer, Z. Anorg. Allg. Chem. (1935) 211 337

58) P.L. Timms, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1975) 14 273

59) H.G. Biedermann, K.Ofele, N. Schuhbauer et J. Tajtelbaum, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1975) 14 639

60) J. Deberitz et H. Nöth, J. Organometal. Chem. (1973) 61 271

61) M. Fraser, D.G. Holah, A.N Hughes et B.C.Hui, J. Heterocyclic. Chem. (1972) 9 1457

62) H. Kanter et K. Dimroth, Tetrahedron Lett. (1975) 541, 546

63) J. Deberitz et H. Nöth, J. Organometal. Chem. (1973) 49 453

64) J. Deberitz et H. Nöth, Chem. Ber. (1973) 106 2222

65) J. Deberitz et H. Nöth, Chem. Ber.(1970) 103 2541

66) A.J. Ashe III et J.C. Colburn, J. Amer. Chem. Soc. (1977) 99 8099

67) K.C. Nainan et C.T. Sears, J. Organometal. Chem. (1978) 148 C_{31}

68) S. Tripett et P.J. Whittle, J. Chem. Soc. Perkin I (1975) 1220

69) P. Coggon et A.T. Mc Phail, J. Chem. Soc. Dalton (1973) 1888

70) D.W. Allen et A.C. Dades, J. Chem. Soc. Perkin I (1976) 2050

71) A.N. Hughes, K. Amornaksa, Phisithkul et V. Reutrakul , J. Heterocyclic Chem. (1976) 13 937

96) C.A.L. Mahaffy et P.L. Pauson, Inorg. Synth. (1979) 19 154

97) E.D. Fischer, M.A. Goodwin, C.G. Kreiter, H.D. Simmons, Jr., K. Sonogashira et S.B. Wild, J. Organometal. Chem. (1968) 14 359

98) F. Mathey, Topics in Phosphorus Chemistry (1980) 10 1

99) W. Egan, R. Tang, G. Zon et K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. (1971) 93 6205

100) G. De Lauzon, résultats non publiés

101) L.D. Quin et W.L. Orton, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1979) 401

102) C. Santini, résultats non publiés

103) F. Mathey, Tetrahedron (1971) 28 4171

104) M.I. Kabachnik, T.Y. Medved, Y.M. Poliakov et K.S.Yudina, Isv. Akad Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk. (1962) 1584 ; CA (1963) 58 5720c

105) F. Mathey, A. Mitschler et R. Weiss, J. Amer. Chem. Soc. (1978) 100 5748

106) F. Mathey, J. Organometal. Chem. (1975) 93 377

107) R.G. Hayter, J. Amer. Chem. Soc. (1964) 86 823

108) H.J. Emeleus et J. Grobe, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (1962) 1 400

109) P.L. Pauson, A.R. Qazi et B.W. Rockett, J. Organometal. Chem. (1967) 7 325

110) F. Seel et V. Sperber, J. Organometal. Chem. (1968) 14 405

111) La réaction de 105 dans les conditions de Friedel et Crafts produit cependant un complexe σ ou le coordinat pyrolyle a été acétylé : voir N.I. Pyshnograeva, V.N. Sethkina, V.G. Andrianov, V.T. Strutchkov et D.N. Kursanov, J. Organometal. Chem. (1977) 128 381

112) R. Lombard et J.P. Stephan, Bull. Soc. Chim. Fr. (1958) 1458

113) L.D. Quin, S.G. Borleske et J.F. Engel, J. Org. Chem. (1973) 38 1858

114) L. Horner, G. Mummenthey, H. Moser et P. Beck, Chem. Ber. (1966) 99 2782

115) Y.I. Baranov et S.V. Gorelenko, Zh. Obshch. Khim. (1969) 39 836

116) E.P. Kyba, J. Amer. Chem. Soc. (1975) 97 2554